



Etude des corrélations entre les défauts structuraux et les inhomogénéités spatiales des détecteurs de rayons X à base de CdTe pour l'imagerie médicale

Camille Buis

► To cite this version:

Camille Buis. Etude des corrélations entre les défauts structuraux et les inhomogénéités spatiales des détecteurs de rayons X à base de CdTe pour l'imagerie médicale. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013STET4016 . tel-01056544

HAL Id: tel-01056544

<https://theses.hal.science/tel-01056544>

Submitted on 20 Aug 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE Jean Monnet – SAINT-ETIENNE
Laboratoire Télécom Claude Chappe / Laboratoire DETecteurs (CEA-LETI)

Membre de l'Université de Lyon

ECOLE DOCTORALE JEAN MONNET

Doctorat

Image, vision, signal

CAMILLE BUIS

Etude des corrélations entre les défauts structuraux et les
inhomogénéités spatiales des détecteurs de rayons X à base de
CdTe pour l'imagerie médicale

Thèse dirigée par Pr. Ghanem MARRAKCHI

Jury :

M. Thierry DUFFAR
M. Olivier LIMOUSIN
M. Yves JOURLIN
M. Daniel BARBIER
M. Eric GROS D'AILLON
M. Ghanem MARRAKCHI

Professeur des Universités, Grenoble INP - SIMAP-EPM
Ingénieur chercheur, CEA Saclay
Professeur des Universités, UMR CNRS 5516
Professeur des Universités, INSA de Lyon
Ingénieur chercheur, CEA-LETI
Professeur des Universités, Université Jean Monnet

Sommaire

INTRODUCTION	8
CHAPITRE 1. LA DETECTION DE RAYONNEMENTS X EN IMAGERIE MEDICALE	12
1.1. LA DETECTION DE RAYONS X POUR L'IMAGERIE MEDICALE.....	13
1.1.1. Interactions rayonnement-matière.....	13
1.1.2. Les dispositifs de détection en radiographie : les détecteurs à scintillation.....	15
1.1.3. Les semi-conducteurs pour l'imagerie médicale.....	18
1.2. DESCRIPTION DU SYSTEME DE DETECTION POUR LA RADIOGRAPHIE DEVELOPPE AU LABORATOIRE.....	25
1.2.1. Description du capteur de rayons X.....	25
1.2.2. Inhomogénéités spatiales de la réponse du détecteur et problématique du sujet de thèse.....	27
1.3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES DERIVES ET DES INHOMOGENEITES SPATIALES DE LA REPONSE SOUS IRRADIATION DES DETECTEURS A BASE DE Cd(Zn)Te	30
1.3.1. Polarisation à haut flux.....	30
1.3.2. Modèle de la construction d'une charge d'espace et de ses conséquences.....	32
1.3.3. Les inhomogénéités spatiales et la corrélation avec les défauts cristallins.....	33
1.4. CONCLUSION	36
1.5. REFERENCES	38
CHAPITRE 2. LE CDTE MONOCRISTALLIN ET LES DISLOCATIONS DANS CE MATERIAU.....	41
2.1. LE TELLURURE DE CADMIUM MONOCRISTALLIN DOPE AU CHLORE.....	42
2.1.1. Structure cristalline.....	42
2.1.2. Défauts microstructuraux du matériau.....	43
2.1.3. Intérêt du dopage au chlore – Principe de compensation.....	44
2.1.4. Croissance de CdTe monocristallin.....	45
2.2. DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE DES DISLOCATIONS.....	47
2.2.1. Le vecteur de Burgers.....	48
2.2.2. Les dislocations de type coin.....	48
2.2.3. Les dislocations de type vis.....	49
2.2.4. Les murs de dislocations.....	49
2.2.5. Effets des dislocations sur les dispositifs.....	50
2.3. LES DISLOCATIONS DANS LE CdTe	52

2.3.1.	<i>Description cristallographique.....</i>	52
2.3.2.	<i>Les effets électriques des dislocations dans le CdTe.....</i>	54
2.3.3.	<i>Dynamique et arrangement des dislocations dans le volume.....</i>	55
2.3.4.	<i>Création et multiplication des dislocations.....</i>	59
2.4.	CONCLUSION.....	61
2.5.	REFERENCES.....	63
CHAPITRE 3. METHODES DE CARACTERISATION PERTINENTES POUR LE SYSTEME DE DETECTION.....		67
3.1.	OBSERVATION DES DEFAUTS CRISTALLINS.....	68
3.1.1.	<i>Les méthodes de révélation et de caractérisation des dislocations.....</i>	68
3.1.2.	<i>Observations des inclusions de tellure - Transmission infrarouge.....</i>	74
3.2.	SPECTROSCOPIE DES NIVEAUX PIEGES.....	74
3.2.1.	<i>Principes de la spectroscopie optique à basse température.....</i>	75
3.2.2.	<i>Les différents processus de recombinaisons radiatives.....</i>	77
3.2.3.	<i>Indexation des raies sur un spectre de luminescence.....</i>	78
3.3.	CARACTERISATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT DES CHARGES DU CdTe EN IBIC.....	82
3.3.1.	<i>Interaction proton-matière.....</i>	82
3.3.2.	<i>Principe de la mesure des propriétés de transport dans le matériau.....</i>	83
3.4.	CARACTERISATION DE LA CHIMIE DE SURFACE PAR TOF-SIMS.....	85
3.4.1.	<i>Principe de la mesure.....</i>	85
3.4.2.	<i>Exemple d'application.....</i>	86
3.5.	CONCLUSION.....	87
3.6.	REFERENCES.....	88
CHAPITRE 4. REPARTITION DES DEFAUTS CRISTALLINS SUR LA SURFACE ET DANS LE VOLUME DE CRISTAUX DE CDTE.....		92
4.1.	REPARTITION DES DEFAUTS CRISTALLINS EN SURFACE DU CRISTAL.....	93
4.1.1.	<i>Répartition des dislocations sur la face tellure.....</i>	94
4.1.2.	<i>Répartition des dislocations sur la face cadmium.....</i>	100
4.2.	PROPAGATION DES DISLOCATIONS DANS LE VOLUME DU CdTe.....	102
4.2.1.	<i>Etude des propagations par gravures chimiques.....</i>	102
4.2.2.	<i>Désorientation des sous-joints de grains.....</i>	108
4.2.3.	<i>Topographie par diffraction en transmission au synchrotron.....</i>	109
4.3.	REPARTITION DES INCLUSIONS DE TELLURE.....	117
4.4.	COMPARAISON DES REPARTITIONS DE DISLOCATIONS ENTRE DES CRISTAUX ISSUS DE DIFFERENTES METHODES DE CROISSANCE.....	118

4.4.1. Répartition des dislocations dans des cristaux produits en THM par différents fournisseurs.....	119
4.4.2. Répartition des dislocations dans des cristaux produits à haute température.....	120
4.5. CONCLUSION	123
4.6. REFERENCES	125
CHAPITRE 5. ORIGINE DES INHOMOGENEITES SPATIALES DANS LA REPONSE DES DETECTEURS A BASE DE CDTE:CL.....	127
5.1. REPONSE EN COURANT DES CAPTEURS	128
5.1.1. Analyse de la réponse en photocourant des capteurs.....	128
5.1.1. Analyse de la réponse en courant de fuite des capteurs.....	129
5.2. ETUDE DYNAMIQUE DES DEFAUTS OBSERVES SUR LES IMAGES DE PHOTOCOURANT	131
5.3. CORRELATION AVEC LA REPARTITION DES DEFAUTS ETENDUS	132
5.4. MODELE DE L'INFLUENCE DES SOUS-JOINTS DE GRAINS SUR LA REPONSE EN COURANT DU CAPTEUR.....	134
5.5. CONCLUSION	138
5.6. RÉFÉRENCES	140
CHAPITRE 6. EFFET DES MURS DE DISLOCATIONS SUR LES IMPURETES ET LES PORTEURS DE CHARGE DANS LE CDTE	142
6.1. ANALYSE CHIMIQUE DE LA SURFACE DE L'ECHANTILLON	144
6.1.1. Montage expérimental.....	144
6.1.2. Cartographie de la répartition des atomes de Chlore.....	145
6.1.3. Evaluation du taux de dopage au chlore dans le CdTe:Cl.....	146
6.1.4. Evaluation de la sensibilité de l'expérience.....	146
6.2. ETUDES DES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES MONOCRISTAUX DE CdTe :CL ET DE LEURS DEFAUTS ETENDUS	147
6.2.1. Préparation de l'échantillon pour les mesures	147
6.2.2. Mesures de cathodoluminescence.....	148
6.2.3. Mesures de photoluminescence.....	154
6.3. ETUDES DES PROPRIETES DE TRANSPORT DES PORTEURS DANS LE CdTe :CL PAR MESURES IBIC.....	160
6.3.1. Préparation de l'échantillon.....	161
6.3.2. Montage expérimental pour mesure IBIC.....	162
6.3.3. Analyse des données IBIC.....	163
6.3.4. Cartographies de la réponse en TOF-IBIC.....	173
6.4. CONCLUSION	176

6.5. REFERENCES	178
CONCLUSION	181

Introduction

L'imagerie médicale a beaucoup évolué depuis la première radiographie réalisée par Wilhelm Röntgen en 1895. A cette époque, le concept de « dose au patient » n'existait pas et la dose nécessaire pour obtenir des clichés de qualité était largement supérieure aux normes en vigueur aujourd'hui. La radiologie est l'examen d'imagerie médicale le plus courant actuellement et contribue donc largement à l'augmentation de notre exposition aux rayonnements ionisants. La recherche dans ce domaine vise ainsi à concevoir des systèmes d'imagerie de plus en plus précis, rapides et moins irradiants. Dans le but d'atteindre ces objectifs, une solution est envisageable par le développement d'une nouvelle technologie de détecteurs à base de matériaux semi-conducteurs Cd(Zn)Te. La détection de rayons X avec le tellurure de cadmium (CdTe) permet une bonne résolution spatiale et une bonne résolution en énergie. De plus la conversion photon-électron se fait de manière directe contrairement aux systèmes à base de scintillateur (conversion indirecte des photons en lumière puis en électrons), ces nouveaux détecteurs sont donc plus sensibles et plus résolus. Les premiers prototypes réalisés ont permis de montrer tout leur intérêt du point de vue de l'amélioration de la qualité de l'image et de la diminution de la dose absorbée par les patients.

Dans le cadre de ses activités en imagerie médicale, le Leti développe depuis plusieurs années des détecteurs à base de tellurure de cadmium dans le but de proposer de nouvelles performances en imagerie pour des applications en radiologie et scanner X (détection X), et gamma caméra (détection gamma). Il y a actuellement deux principaux verrous à l'utilisation de ce type de détecteur pour les différents modes d'imagerie utilisés, que ce soit en intégration de charge (mesure du photocourant), en comptage de photons ou en spectrométrie (mesure de l'énergie individuelle de chaque photon).

- D'une part, pour les applications de détection de rayons X, le flux de photons peut être très élevé (jusqu'à 10^9 photons/mm²/s) : sous une telle irradiation, les charges piégées dans le volume du matériau détecteur s'accumulent, affectant ainsi sa stabilité. Une dérive sous fort flux est observée.
- D'autre part, des inhomogénéités spatiales peuvent apparaître lors de l'utilisation de ces capteurs. Or de petits pixels sont nécessaires, par exemple en mammographie, pour la détection de microcalcifications ; ces inhomogénéités peuvent fausser l'interprétation médicale et le diagnostic en application clinique.

Nous proposons dans cette thèse d'apporter une contribution à l'identification et à la compréhension des phénomènes limitant les performances de détecteurs développés pour la

mammographie, notamment leurs inhomogénéités spatiales. Pour cela, il est nécessaire de caractériser les défauts des cristaux semi-conducteurs utilisés pour la détection et de corrélérer les résultats aux mesures sous X des détecteurs en fonctionnement.

Cette étude porte sur des détecteurs de rayons X à base de tellurure de cadmium dopé au chlore (CdTe:Cl) monocristallin. Elle se fera par la corrélation empirique des inhomogénéités des capteurs avec les défauts du cristal et par l'évaluation de leur influence sur le transport des charges et sur le positionnement des niveaux énergétiques dans le gap du semi-conducteur. L'étude de la répartition des défauts se fera grâce à des techniques de cartographie diverses, les niveaux pièges du matériau seront déterminés par le biais de mesures de spectroscopie optique, tandis que l'influence des défauts cristallins sur le transport des charges sera mise en évidence par l'étude du courant induit par un faisceau d'ions (IBIC).

Le premier chapitre permet de présenter les principes de base de la détection de rayons X. Nous comparons la détection indirecte et la détection directe qui entrent en jeu dans le fonctionnement des détecteurs utilisés au cours de cette thèse. Ce chapitre nous permet également d'exposer en détails la problématique de cette thèse par la description des inhomogénéités spatiales et des dérives temporelles qui sont observées dans la littérature et au sein du laboratoire détecteurs (LDET) du LETI pour ces nouveaux types de détecteurs développés.

Nous présentons, dans le deuxième chapitre, les propriétés cristallographiques du cristal semi-conducteur utilisé pour la détection des rayons X. Nous introduirons également les dislocations car nous aurons alors montré que ce sont les défauts d'intérêt pour répondre à la problématique de la dérive de ces détecteurs. Nous verrons leurs caractéristiques cristallographiques générales, ainsi que celles propres aux dislocations dans les cristaux de CdTe, leur origine et leur dynamique au cours de la croissance du cristal.

Le troisième chapitre expose les techniques de caractérisation que nous souhaitons appliquer aux cristaux de CdTe au vu des problèmes d'inhomogénéité du système de détection présentés au chapitre 1. Sont notamment présentées, des méthodes de microscopie qui permettent d'observer les défauts cristallins présents dans le CdTe:Cl, des techniques de caractérisation : de la chimie de surface du matériau, des niveaux pièges dans le gap du semi-conducteur et des propriétés de transport des électrons et des trous dans le CdTe. L'utilisation des techniques envisagées y est justifiée et leurs résultats seront présentés dans les chapitres suivants.

Le chapitre quatre a pour objectif d'étudier la répartition des murs de dislocations et des inclusions de tellure à la surface et dans le volume du CdTe. La distribution des dislocations est expliquée en se basant sur la théorie exposée au deuxième chapitre. Nous la comparons avec celle que nous observons dans des cristaux de Cd(Zn)Te obtenus par des techniques de croissance différentes et par différents fournisseurs.

Le chapitre cinq met en évidence les corrélations observées entre les défauts qui apparaissent sur les images de stabilité du détecteur sous irradiation et les défauts structuraux du cristal. Nous réalisons également une étude dynamique sur les lignes de photocourant. Puis, dans une dernière partie, nous présentons un modèle dont le but est de proposer une explication aux comportements des lignes de courant perturbées.

Le chapitre six met en relation l'ensemble des résultats issus de différentes techniques de caractérisation dans le but de mieux comprendre l'influence des défauts cristallins sur le fonctionnement des détecteurs. Nous étudions la répartition des impuretés dans notre matériau par SIMS. Nous exposons les résultats des méthodes de spectroscopie optique à basse température utilisées pour étudier les niveaux pièges dans le gap des semi-conducteurs. De plus, l'influence des défauts sur les propriétés de transport des porteurs de charge est étudiée par la méthode IBIC.

Chapitre 1. La détection de rayonnements X en imagerie médicale

1.1.	LA DETECTION DE RAYONS X POUR L'IMAGERIE MEDICALE.....	13
1.1.1.	<i>Interactions rayonnement-matière.....</i>	13
1.1.1.1.	Absorption photo-électrique.....	14
1.1.1.2.	Diffusion Compton	15
1.1.1.3.	Diffusion Rayleigh	15
1.1.2.	<i>Les dispositifs de détection en radiographie : les détecteurs à scintillation.....</i>	15
1.1.2.1.	L'image radiologique.....	16
1.1.2.2.	La détection indirecte	17
1.1.3.	<i>Les semi-conducteurs pour l'imagerie médicale.....</i>	18
1.1.3.1.	La détection directe	18
1.1.3.2.	Paramètres physiques influant sur les performances des photoconducteurs.....	18
1.1.3.3.	Principe de fonctionnement des détecteurs à base de CdTe.....	20
	Induction de courant sur des électrodes.....	20
	Induction de courant dans un détecteur pixellisé.....	22
	Modes de fonctionnement d'un détecteur de semi-conducteur	23
1.2.	DESCRIPTION DU SYSTEME DE DETECTION POUR LA RADIOGRAPHIE DEVELOPPE AU LABORATOIRE	25
1.2.1.	<i>Description du capteur de rayons X.....</i>	25
1.2.2.	<i>Inhomogénéités spatiales de la réponse du détecteur et problématique du sujet de thèse</i>	27
1.2.2.1.	Présentation des inhomogénéités spatiales de fonctionnement des détecteurs.....	27
1.2.2.2.	Effet des inhomogénéités sur les images radiographiques	29
1.3.	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES DERIVES ET DES INHOMOGENEITES SPATIALES DE LA REPOSE SOUS IRRADIATION DES DETECTEURS A BASE DE Cd(ZN)Te	30
1.3.1.	<i>Polarisation à haut flux</i>	30
1.3.2.	<i>Modèle de la construction d'une charge d'espace et de ses conséquences.....</i>	32
1.3.3.	<i>Les inhomogénéités spatiales et la corrélation avec les défauts cristallins</i>	33
1.4.	CONCLUSION	36
1.5.	REFERENCES	38

Les examens d'imagerie médicale, scanner et radiographie, sont très couramment utilisés pour le diagnostic médical. Cependant ils ne sont pas sans risque pour le patient car ils augmentent fortement son exposition individuelle aux rayonnements ionisants. Il est alors primordial de travailler sur le développement de détecteurs de rayons X plus performants afin d'optimiser l'irradiation subie par le patient. C'est dans ce contexte de diminution de dose tout en améliorant la qualité des clichés en imagerie médicale, que se positionne ce travail.

Afin d'introduire le contexte de la thèse, ce chapitre aura pour premier objectif de présenter les bases de la détection de rayons X pour l'imagerie médicale. Nous parlerons notamment des dispositifs pour la radiologie à base de scintillateurs pour les comparer à ceux à base de semi-conducteurs. Le choix du semi-conducteur pour cette étude, en l'occurrence le tellurure de cadmium, sera justifié. Puis, après avoir introduit le principe de fonctionnement des prototypes de capteurs de rayons X développés au laboratoire pour des applications en mammographie, nous exposerons un état de l'art des inhomogénéités spatiales et des dérives de ces nouveaux types de détecteurs.

1.1. La détection de rayons X pour l'imagerie médicale

Dans cette partie, nous rappellerons les bases des interactions rayonnement-matière. Puis, après avoir présenté le principe de l'image radiologique et du fonctionnement des dispositifs numériques les plus couramment utilisés en radiologie actuelle, nous présenterons l'intérêt des semi-conducteurs comme matériaux pour l'imagerie médicale.

1.1.1. Interactions rayonnement-matière

Les trois modes d'interaction des photons avec la matière sont l'absorption complète, la diffusion élastique et la diffusion inélastique. Cette interaction s'effectue suivant différents processus, présentés sur la Figure 1, qui dépendent de l'énergie du photon incident comme nous pouvons le voir sur la Figure 2. Les trois processus dominants, aux énergies pour les applications en imagerie médicale comprises entre 20 et 150 keV, sont les suivants :

- L'absorption photo-électrique
- La diffusion Compton
- La diffusion Rayleigh

La création de paire ne sera pas traitée dans cette partie car elle a lieu à plus haute énergie, à partir de 1.022 MeV.

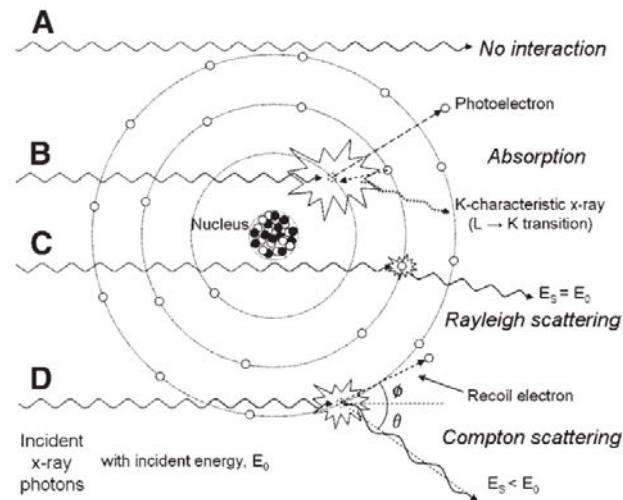


Figure 1. *Schéma de principe des différentes interactions entre un photon et la matière [Seibert, 2005].*

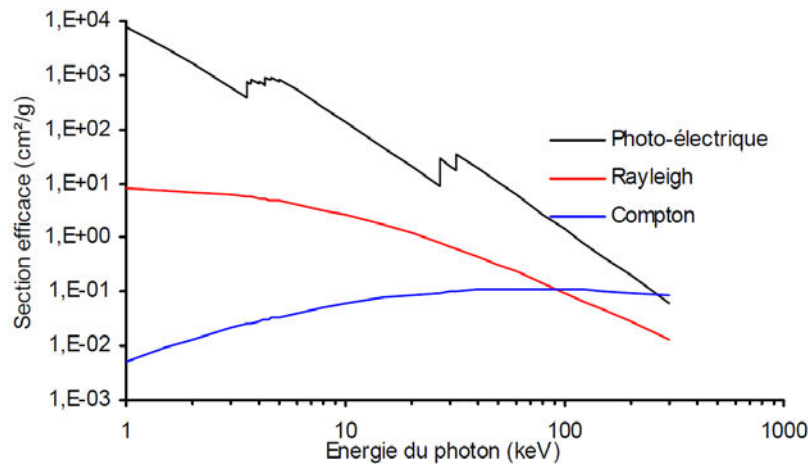


Figure 2. *Section efficace d'interaction dans le CdTe pour l'effet photoélectrique (en noir), la diffusion Rayleigh (en rouge) et la diffusion Compton (en bleu) [Internet @1].*

1.1.1.1. Absorption photo-électrique

Dans ce processus, le photon incident est totalement absorbé : il cède toute son énergie à un électron des couches profondes qui est alors éjecté de l'atome, ce qui entraîne une ionisation de l'atome comme le montre la Figure 1. L'énergie cinétique de l'électron est égale à l'énergie du photon incident moins son énergie atomique de liaison avec la couche qu'il occupait.

Après l'éjection de l'électron, plusieurs processus sont susceptibles de se produire :

- La place vacante est comblée par un électron d'une couche externe avec émission d'un rayonnement de fluorescence X.
- La place vacante est remplie par un électron venant d'une couche plus interne que celle de l'électron éjecté. L'énergie disponible est alors suffisante pour émettre un électron d'une couche extérieure : c'est l'émission d'un électron Auger.

La probabilité d'interaction massique photoélectrique est proportionnelle au cube du numéro atomique, elle varie donc beaucoup en fonction de la nature du matériau traversé. Ainsi l'absorption différentielle des tissus de compositions différentes (os avec un numéro atomique élevé et tissus mous de numéro atomique faible) permet d'obtenir un contraste en radiographie.

1.1.1.2. Diffusion Compton

Il s'agit de la diffusion inélastique du photon par un électron d'un atome. Le photon cède une partie de son énergie à un électron des couches périphériques qui est alors éjecté de l'atome. Un photon est diffusé avec une énergie inférieure à celle du photon incident car l'énergie est répartie entre l'énergie cinétique apportée à l'électron et l'énergie du photon diffusé.

L'effet Compton est très important en radiologie : il contribue à céder aux tissus une partie de l'énergie du photon incident et change sa direction. Le photon ne semble donc plus provenir du foyer du tube de rayons X, il ne contient alors pas d'information précise sur les tissus traversés pour former l'image : il diminue ainsi le contraste en créant une image flou. Une grille anti-diffusé placée derrière le patient permet en général de stopper les photons résultant de cette interaction.

1.1.1.3. Diffusion Rayleigh

Le photon interagit avec les électrons des couches profondes et est réémis dans une autre direction sans perte d'énergie. La diffusion Rayleigh est négligeable en diagnostique conventionnel (< 5%), en effet ce processus devient négligeable à haute énergie comme nous pouvons l'observer sur la Figure 2. Cependant elle est d'environ 12 % à 30 keV, donc non-négligeable en mammographie car cet examen est réalisé à une énergie d'environ 20 keV.

1.1.2. Les dispositifs de détection en radiographie : les détecteurs à scintillation

Dans le milieu médical, la radiographie est l'un des examens de base pour l'investigation de symptômes chez un patient. Nous introduirons dans cette partie les principes de fonctionnement des détecteurs couramment utilisés ainsi que le principe de formation d'une image radiologique.

1.1.2.1. L'image radiologique

Le système de radiologie se compose d'une source radiogène, d'un objet, d'un capteur de rayons X (film radiographique, écran photo-stimulable, scintillateur ...) sur lequel va se former l'image de l'objet radiographié.

Le tube de rayons X émet ponctuellement en son foyer des photons qui vont traverser les tissus du corps humain et être plus ou moins absorbés suivant leur nature comme présenté sur la Figure 3 (a). Le contraste de l'image radiologique existe simplement parce que les tissus n'absorbent pas de la même manière les photons comme le montre la Figure 3 (b). En radiologie, il faut trouver le contraste optimal entre les tissus à examiner en limitant le mieux la quantité d'énergie déposée (la dose) dans ces tissus. Une cassure de la chaîne ADN à forte dose peut entraîner la formation de cancers radio-induits.

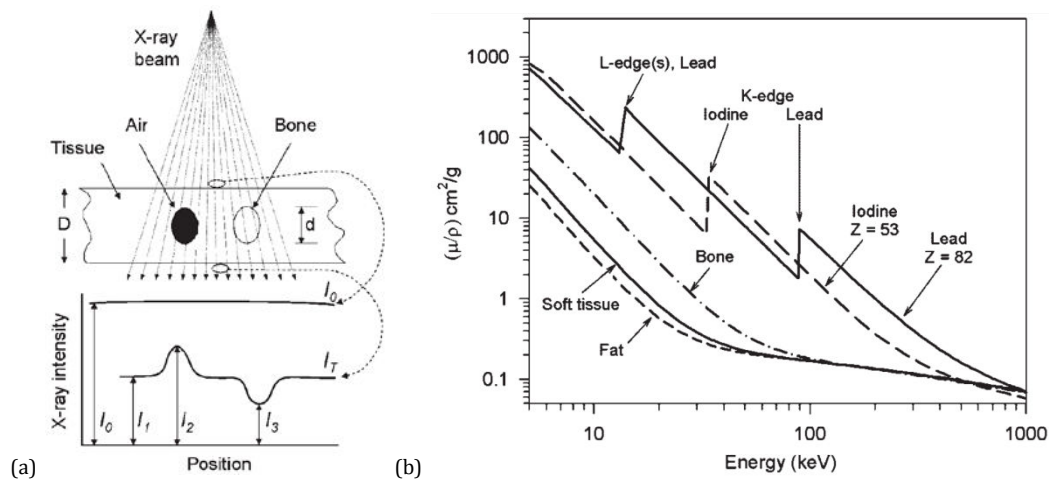


Figure 3. **(a)** Schéma de principe de la transmission de rayons X, émis par une source ponctuelle, à travers des tissus, l'air et de l'os. **(b)** Courbe de coefficients massiques d'atténuation pour différents matériaux rencontrés en imagerie X diagnostique [Seibert, 2005].

L'énergie du faisceau de rayons X est donc choisie en fonction du type d'examen diagnostique à réaliser. Une radiographie standard est réalisée avec des énergies comprises entre 30 et 60 keV. Tandis qu'une mammographie doit être faite avec une énergie d'environ 20 keV pour observer les microcalcifications présentes dans les tissus mous. En revanche, une radiographie des poumons doit être faite à haute énergie (supérieure à 100 keV) afin de traverser la structure osseuse de la cage thoracique et voir les poumons remplis d'air.

La taille des pixels du capteur détermine la résolution spatiale de l'image radiographique. Elle est comprise entre 50 et 150 μm avec une résolution maximale nécessaire en mammographie pour visualiser les microcalcifications.

1.1.2.2. La détection indirecte

Actuellement, les dispositifs numériques principalement utilisés en imagerie médicale fonctionnent en conversion indirecte du flux de photons initial en charge électrique par l'intermédiaire d'un matériau scintillant. Au cours de la première étape, les photons déposent leur énergie par effet photoélectrique dans le scintillateur et entraînent ainsi l'éjection d'électrons laissant les atomes dans un état ionisé. Chaque atome revient dans son état fondamental par émission de photons de fluorescence comme présenté dans la partie 1.1.1.1. Dans un second temps ce rayonnement est converti en paquet de charge grâce à une photodiode. Le principe de la conversion indirecte par un scintillateur et une photodiode est présenté dans la Figure 4.

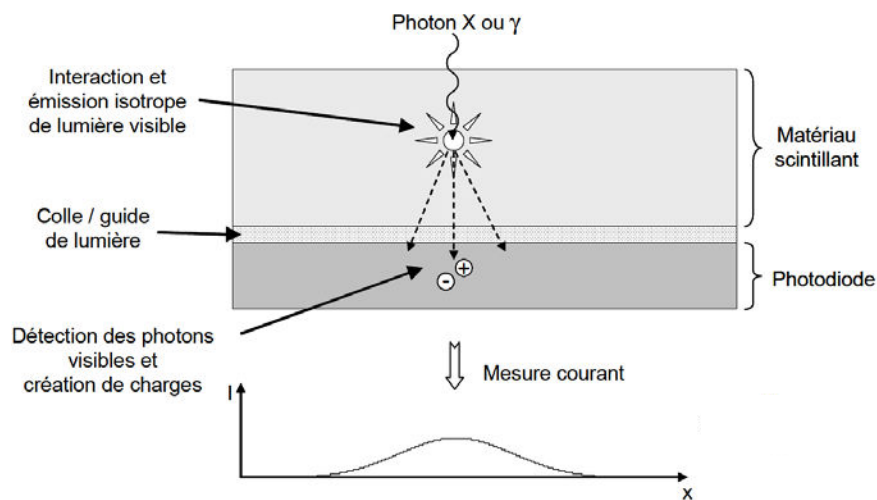


Figure 4. *Principe de la conversion indirecte par un scintillateur et une photodiode.*

Le rendement final réalisé au cours de ce type de détection est limité par les étapes de conversions successives (rendement de fluorescence du scintillateur, rendement de la photodiode) et d'atténuation dans le scintillateur (limitation de la quantité de photons arrivant sur le photoconducteur et donc de la quantité de porteurs générés), réduisant ainsi l'efficacité quantique du détecteur. Pour remédier à ce problème de sensibilité, il faut accroître la quantité de photons pour réaliser une bonne image diagnostique ce qui exige d'augmenter la dose absorbée par le patient. D'autre part les photons créés dans le scintillateur ont tendance à diffuser de manière isotrope ce qui diminue la résolution spatiale du détecteur.

Malgré des innovations apportées pour optimiser le fonctionnement de ces capteurs de rayons X (par exemple : la croissance sous forme d'aiguilles du scintillateur à base de CsI:Tl pour guider d'avantage les photons et augmenter la résolution spatiale), certaines propriétés intrinsèques, comme le rendement de conversion, n'ont pu être améliorées ce qui a conduit à s'intéresser aux matériaux semi-conducteurs pour la détection de rayonnement X en imagerie médicale.

1.1.3. Les semi-conducteurs pour l'imagerie médicale

Les semi-conducteurs possèdent certaines propriétés qui permettent de dépasser les limites des détecteurs à base de scintillateur et peuvent ainsi gratifier les capteurs de rayons X d'un gain en sensibilité et d'une meilleure résolution spatiale.

1.1.3.1. La détection directe

Contrairement aux détecteurs à scintillateur, les semi-conducteurs ont l'avantage de fonctionner en conversion directe, par effet photoélectrique, des photons en charge électrique comme présenté sur la Figure 5. La sensibilité est dix fois meilleure car un photon de 60 keV est converti en 10000 paires électron-trou contre 1000 précédemment [Montémont, 2000].

D'autre part, le champ électrique imposé aux bornes du semi-conducteur permet de conduire les charges depuis le point d'interaction du photon jusqu'à l'électrode de manière rectiligne parallèle aux lignes de champs. L'information spatiale est donc conservée et la résolution spatiale est améliorée par rapport au système précédemment décrit.

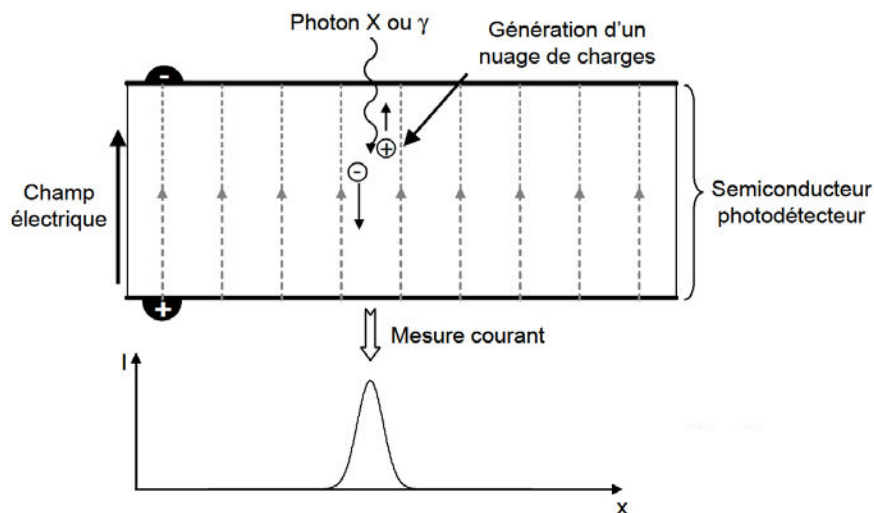


Figure 5. *Principe de la conversion directe par un semi-conducteur.*

1.1.3.2. Paramètres physiques influant sur les performances des photoconducteurs

Plusieurs critères influent sur le choix du semi-conducteur pour créer un détecteur de rayons X performant pour la radiologie :

- Le numéro atomique du ou des éléments constituant le matériau doit être élevé et le semi-conducteur doit posséder une densité élevée. Ces deux propriétés confèrent au

semi-conducteur un bon pouvoir d'arrêt des photons incidents et permettent d'améliorer l'efficacité quantique du détecteur. L'épaisseur peut ainsi être diminuée car l'absorption est plus efficace, ce qui diminue également la diffusion des porteurs dans le volume et améliore ainsi la résolution spatiale.

- L'énergie de création de paire doit être faible afin de créer une grande quantité de paires électron-trou ce qui améliore la sensibilité du capteur. L'énergie du gap du semi-conducteur doit donc être faible.
- Pour être utilisé à température ambiante, le matériau doit néanmoins avoir un gap suffisamment grand pour limiter la génération thermique de porteurs de charge. Une résistivité élevée permet de limiter le bruit dû aux fluctuations du courant d'obscurité.
- Les propriétés de transport des porteurs de charge, une mobilité élevée et une durée de vie longue, permettent une meilleure efficacité de collecte et donc une meilleure sensibilité. La dose envoyée au patient peut ainsi être diminuée.
- Une future utilisation en radiologie impose une surface du capteur étendue et homogène, pouvant aller jusqu'à $40 \times 40 \text{ cm}^2$ pour la radiographie du thorax. La croissance du matériau doit donc être maîtrisée pour donner à la fois des échantillons de grande dimension et de bonne qualité cristalline.

A partir de ces critères, un certain nombre de semi-conducteurs est susceptible d'être utilisé en détection de rayon X. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont répertoriées dans le Tableau 1.

Matériau	Ge	Si	CdTe	CdZnTe	HgI ₂	TlBr
Z	32	14	48/52	48/30/52	80/53	81/35
Densité (g.cm ⁻³)	5.32	2.33	6.06	6	6.4	7.56
Absorption à 20 keV (cm ⁻¹)	224.61	10.40	129.93	148.86	320.45	566.32
Résistivité (Ohm.cm)	50	10 ⁶	>10 ⁹	>10 ¹⁰	10 ¹³	>10 ¹⁰
Bande interdite (eV)	0.74	1.16	1.47	1.5	2.13	2.68
E _{paire} (eV)	2.98	3.76	4.43	4.64	4.2	-
Produit $\mu\tau$ Electron (cm ² .V ⁻¹)	7.2×10 ⁻²	4.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻³	3×10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Produit $\mu\tau$ Trou (cm ² .V ⁻¹)	8.4×10 ⁻²	2.2×10 ⁻²	10 ⁻⁴	<10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
Absorption	**	*	****	****	*****	*****
Résistivité	*	**	***	****	*****	****
Transport	*****	*****	***	****	**	*
Qualité cristalline	*****	*****	***	**	**	**

Tableau 1. Comparaison qualitative des différents semi-conducteurs utilisés pour la détection de rayons X [Sakai, 1982], [Verger, 2004] et [Internet @1].

Certains de ces matériaux ont des caractéristiques intéressantes, mais seul le CdTe et le CdZnTe donnent le meilleur compromis pour la détection de rayons X de haute énergie : bonne capacité d'absorption, bonne résistivité, bonnes propriétés de transport et une qualité cristalline suffisante. Nous remarquons par exemple que le silicium, dont la maîtrise technologique permet l'obtention d'une très bonne qualité cristalline, possède un faible pouvoir d'arrêt des photons du fait de son faible numéro atomique. D'autre part, le Germanium possède de bonnes propriétés de transport mais sa faible résistivité, l'empêche d'être utilisé à température ambiante car le courant de fuite serait trop élevé.

1.1.3.3. Principe de fonctionnement des détecteurs à base de CdTe

Ce n'est que récemment que des cristaux larges de CdTe:Cl monocristallin, mesurant plusieurs centimètres carrés de surface et possédant des bonnes propriétés de transport, ont commencé à être produits. Cette avancée technologique permet le développement de nouveaux types de détecteurs de rayons X ayant une bonne résolution spatiale, une bonne sensibilité et un bon rapport signal sur bruit, tout en fonctionnant à température ambiante [Funaki, 1999].

Dans la suite de ce manuscrit, nous ferons l'hypothèse que le champ électrique appliqué aux bornes du détecteur reste constant et vaut V/d [Barrett, 1995] où V est la différence de potentiel et d est la distance entre les deux électrodes. Cette hypothèse n'est pas tout à fait justifiée, comme l'ont montré les travaux réalisés par Olivier Alirol [Alirol, 2009].

Induction de courant sur des électrodes

Comme expliqué dans la partie 1.1.3.1, dans un détecteur à base de semi-conducteur, la conversion d'un photon incident en signal électrique se fait de manière directe. Le photon dépose son énergie par effet photoélectrique dans le détecteur et engendre des paires électrons-trous. Avec une énergie incidente E_0 , il va créer

Les électrons se déplacent vers l'anode avec une mobilité μ_n et les trous vers la cathode avec une mobilité μ_p . La charge non signée des porteurs de charge est notée q . E est le module du champ électrique engendré par les deux électrodes distantes de d , la quantité $\mu.E$ représente la vitesse v d'une charge. Dans le cas où le piégeage des charges est considéré comme homogène, $n(t)$ est proportionnel à $\exp(-t/\tau_n)$ où τ_n est la durée de vie des électrons et t est la variable temps, et $p(t)$ est proportionnel à $\exp(-t/\tau_p)$ avec τ_p la durée de vie des trous. Les valeurs de mobilité et de durée de vie sont récapitulées dans le Tableau 2.

Matériau	μ_n cm ² /V.s	μ_p cm ² /V.s	τ_n μs	τ_p μs
CdTe : Cl THM Acrorad	1000	100	2	1

Tableau 2. *Propriétés de transport des électrons et des trous des détecteurs étudiés mesurées au laboratoire [Gros d'aillon, 2005, p. 43].*

Le courant induit est donc lié à la durée de vie et à la mobilité des porteurs de charge. Nous remarquons que le produit entre la mobilité et le temps de vie des trous est environ 10 fois plus petit que celui des électrons : le courant induit par les trous sera donc inférieur à celui induit par les électrons et leur collecte sera plus longue, car ils auront tendance à être piégés dans le volume du détecteur.

La charge finale collectée correspond à l'intégrale du courant induit au cours du déplacement des porteurs ($Q = \int Idt$) dans le volume du semi-conducteur. En considérant que la durée de vie des porteurs est supérieure au temps de migration des porteurs jusqu'aux électrodes, le courant et la charge induite peuvent être représentés comme le montre la Figure 6. L'induction des charges dans le semi-conducteur est la somme de la contribution des électrons et des trous.

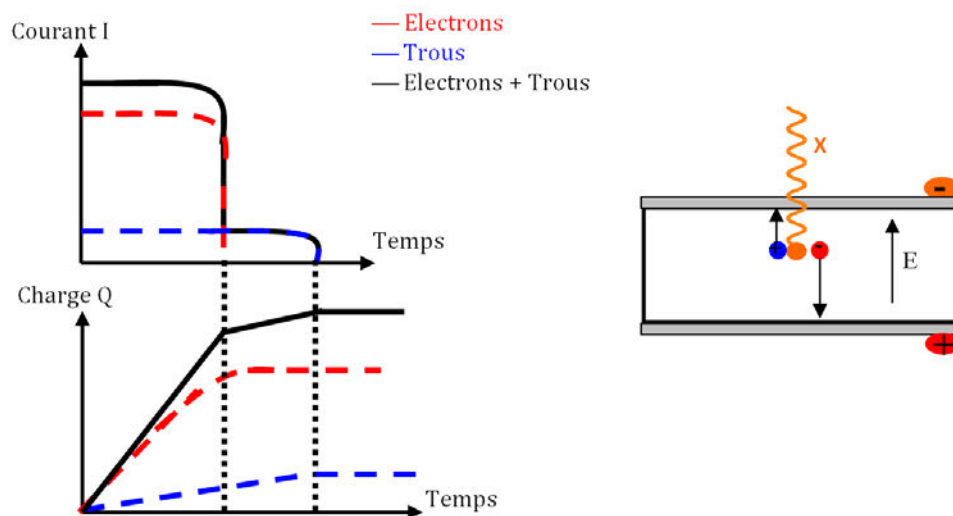


Figure 6. *Courant et charge induits dans un détecteur avec des électrodes pleine face.*

Dans un détecteur à base de CdTe de 1 mm d'épaisseur, sur lequel est appliquée une tension de 100 V (soit un champ électrique E de 1000 V/cm), la mobilité des électrons étant de $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, le temps de transit des électrons dans le détecteur est de $t_{tr} = d/v = 0.1/(1000 \times 1000) = 0.1 \text{ } \mu\text{s}$. La durée de vie des électrons étant de $2 \text{ } \mu\text{s}$, elle est donc 20 fois plus longue que leur temps de transit dans le matériau. Leur collecte est donc possible.

En revanche, pour les trous, le temps de transit dans le matériau est de $1 \text{ } \mu\text{s}$. Leur durée de vie étant de $1 \text{ } \mu\text{s}$, le libre parcours moyen des trous (la distance moyenne parcourue par un trou avant d'être piégé) est donc égale à l'épaisseur du matériau. Ils vont donc être moins bien collectés à la cathode.

La charge collectée par les électrodes est donc majoritairement induite par les électrons. Elle devient proportionnelle à la longueur du parcours des électrons, c'est à dire à la profondeur d'interaction du photon dans le détecteur comme le montre la Figure 7. Les électrons créés près de la cathode, en position 3, vont induire un signal d'amplitude plus grande qu'un électron créé près de l'anode, en position 1. Le détecteur est donc irradié du côté de la cathode, afin que la majorité des électrons parcoure une grande distance dans le cristal.

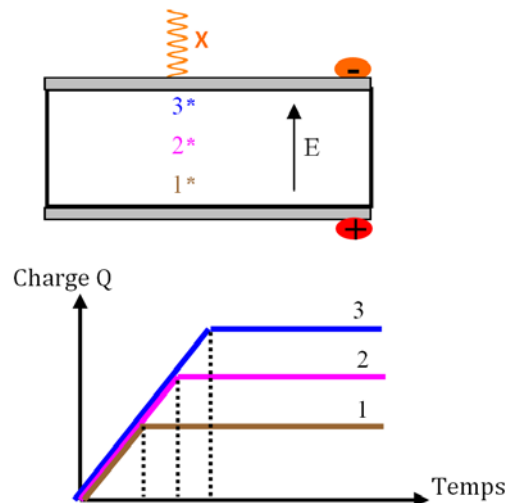


Figure 7. *Charge collectée en fonction de la profondeur d'interaction du photon.*

Induction de courant dans un détecteur pixellisé

Le système peut être rendu moins sensible à la position d'interaction par effet géométrique, notamment par pixellisation de l'anode [Barrett, 1995]. Un détecteur pixellisé est un détecteur dont l'anode est segmentée en une matrice d'électrodes.

Cette géométrie est associée à un « effet pixel » schématisé sur la Figure 8.

Dans le premier schéma, les électrons créés près de la cathode induisent une charge sur l'ensemble des électrodes. Quand les électrons se rapprochent des anodes, le courant sur l'anode collectante (courbe rouge) augmente tandis que celui sur les anodes qui ne collectent plus

(courbe bleue) diminue car, du point de vue électrostatique, la charge s'éloigne de ces anodes. A la fin de leur trajet, les électrons ont induit toute leur charge sur l'anode collectante pendant que les autres reviennent à zéro. Pour un pixel de surface $S=e \times e$, tout se passe comme si la dérive d'un électron induisait une majorité de son signal à partir d'une distance e de l'anode collectante [Barrett, 1995].

Dans le deuxième schéma, les électrons sont créés loin de la cathode, ils induisent une charge totale (courbe noire) plus faible que dans le cas précédent. En effet les électrons s'éloignent du point de vue électrostatique des anodes voisines donc la charge induite est négative (courbe bleue). De plus, la valeur de la charge induite sur l'anode collectante rouge est inférieure dans ce deuxième cas, car les trous (créés loin de la cathode) sont piégés au cours de leur parcours.

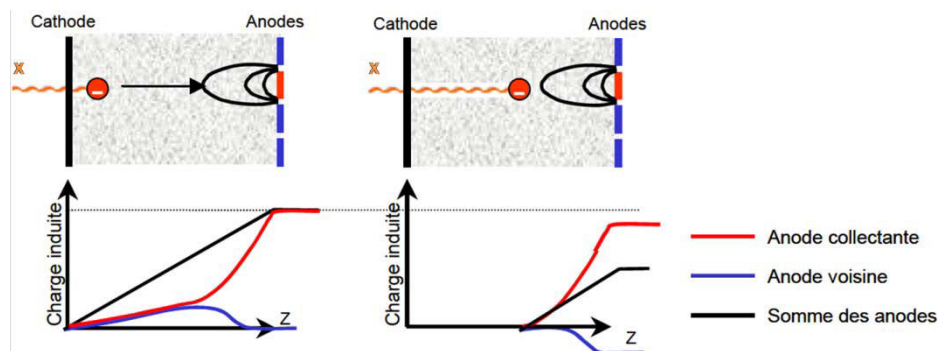


Figure 8. *Charge induite dans un détecteur pixellisé dans le cas 1 où le photon interagit près de la cathode et le cas 2 où le photon interagit au milieu du détecteur [Gros d'aillon, 2005, p 45].*

Modes de fonctionnement d'un détecteur de semi-conducteur

Les systèmes de détection à base de semi-conducteurs convertissent directement le photon incident en une impulsion de courant proportionnelle à l'énergie du photon incident. En imagerie médicale, il existe plusieurs façons de traiter ces impulsions, nous nous intéressons uniquement aux deux modes utilisées au cours de cette thèse, à savoir l'intégration et le comptage, et mettons de côté la spectroscopie.

- *Intégration*

Dans le cas de la radiographie, la mesure par intégration est principalement utilisée. Au cours de la mesure du flux de photons, la charge collectée sur chacune des électrodes est intégrée pendant une certaine durée comme présenté sur la Figure 9.

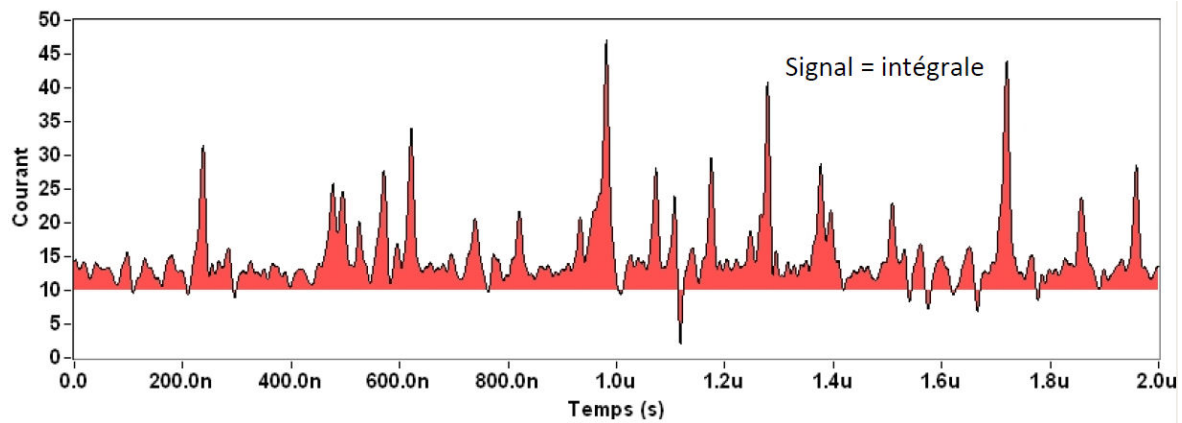


Figure 9. *Principe de la mesure du flux de photons par intégration.*

Cette approche permet une meilleure sensibilité, une meilleure résolution spatiale et un meilleur rapport signal sur bruit par rapport au mode de détection indirecte. Elle a l'avantage d'assurer un bon fonctionnement du détecteur à haut flux car l'électronique mesure l'amplitude moyenne du courant en sortie des pixels. L'intégration du signal permet également d'utiliser des pixels de petite taille ce qui est indispensable pour une application en mammographie.

Les inconvénients de cette méthode sont d'une part, la non-différenciation entre les photons de basse énergie et ceux de haute énergie. Or les photons de basses énergies sont les plus importants en imagerie médicale car ils sont à l'origine du contraste dans l'image. D'autre part, le courant de fuite est intégré avec le photocourant ce qui entraîne un bruit à faible dose. L'intégration du bruit d'obscurité entraîne une dégradation du rapport signal sur bruit et donc une diminution du contraste dans l'image. Ceci implique nécessairement une augmentation de la dose au patient pour améliorer le contraste. Le mode comptage décrit ci-dessous permet de remédier à ces deux problèmes.

- Comptage

Dans ce cas, on cherche à compter les photons par rapport à un ou plusieurs seuils. Ce mode permet de donner autant de poids aux photons de basse et de haute énergie. Le contraste est donc meilleur pour une dose au patient plus faible.

Cependant, pour développer un détecteur en mammographie, le fonctionnement en intégration est favorisé car il permet l'utilisation de petits pixels (50 à 75 μm) à fort flux pour imager les microcalcifications. En effet, en mode comptage, la diminution de la taille de pixels est limitée par les phénomènes de partage de charges et, à très fort flux, l'utilisation de ce type de détecteur est gênée par les problèmes d'empilement de photons que nous pouvons observer, entourés en vert sur la Figure 10 : un seul photon est compté au lieu de deux.

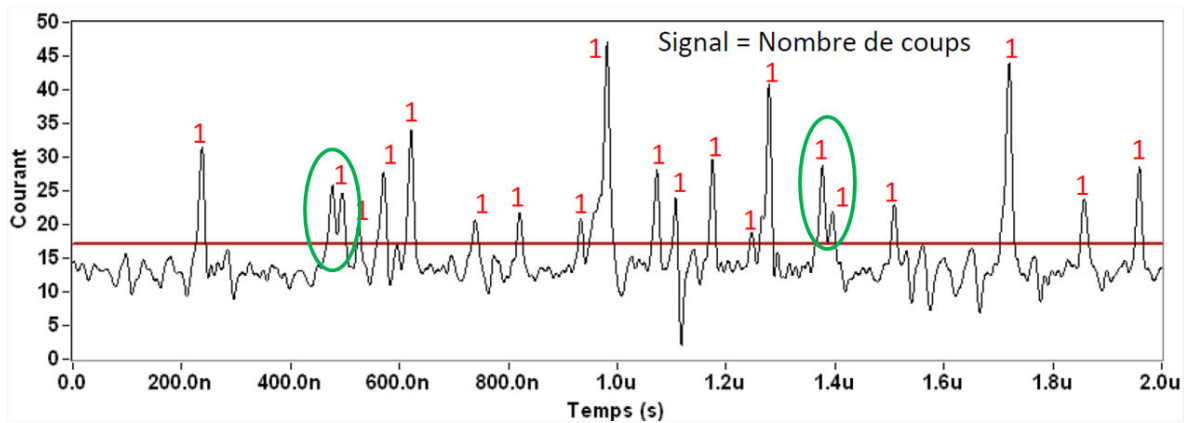


Figure 10. *Principe de la mesure du flux de photons par comptage.*

1.2. Description du système de détection pour la radiographie développé au laboratoire

Le Laboratoire DETecteur (LDET) a développé des prototypes de détecteurs de rayons X pour l'imagerie radiographique. Dans cette partie, nous décrirons les caractéristiques de ces détecteurs, leurs performances ainsi que leurs limites, ce qui nous permettra d'introduire la problématique de la thèse.

1.2.1. Description du capteur de rayons X

Le matériau de détection utilisé est du tellurure de cadmium monocristallin dopé au chlore. Il est produit par le fournisseur Acrorad (Japon, [Internet @2]) par la méthode THM (Travelling Heater Method) qui sera décrite au chapitre suivant. Les dimensions du cristal sont 16×16 mm avec une épaisseur de 1 mm.

Nous verrons au chapitre suivant que le cristal de CdTe possède deux faces bien distinctes : une face est entièrement composée d'atomes de cadmium, l'autre ne comporte que des atomes de tellure. Sur la face cadmium, le fournisseur dépose une anode pixellisée composée de 200×200 pixels. Chaque électrode mesure 35 μm et est déposée au pas de 75 μm , tandis que sur la face tellure, Acrorad dépose une cathode pleine face. Les deux électrodes sont composées de platine electroless : Pt/CdTe/Pt. Le système est ensuite hybridé du côté de son anode pixellisée sur un circuit de lecture CMOS grâce à des billes d'indium. Ce circuit fonctionne en mode intégration de courant. La Figure 11 (a) est une photographie d'un des prototypes développés.

Les caractéristiques de ces prototypes sont présentées dans la publication de Marc Arques et al. [Arques, 2011]. Les courbes du courant en fonction de la tension tracées au laboratoire avec ces

prototypes ont montré un comportement non-linéaire et un contact partiellement bloquant comme nous pouvons le voir sur la Figure 11 (b).

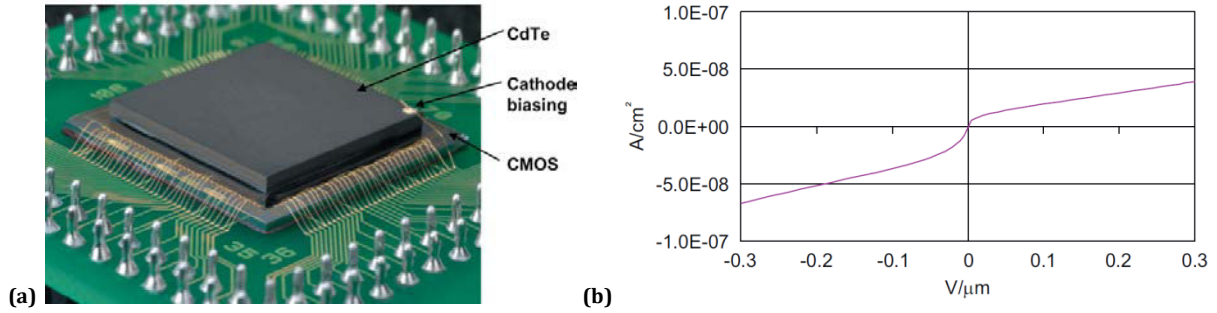


Figure 11. (a) Photographie d'un prototype d'imageur à base de CdTe monocristallin couplé à un circuit de lecture CMOS [Arques, 2011]. (b) Caractéristique $I(V)$ typique d'un détecteur en intégration développé au LDET pour la radiographie [Arques, 2011].

Le principe de fonctionnement du circuit de lecture est donné par la Figure 12 (a). Le détecteur à base de CdTe est irradié côté cathode avec un tube à rayons X. Les photons interagissent dans le matériau pour former un nuage de paires électrons-trous comme expliqué dans la partie 1.1.3.1. Sous l'influence du champ électrique appliqué aux électrodes, les charges migrent de la cathode vers l'anode et induisent un courant tout au long de leur parcours comme présenté sur le schéma de la Figure 12 (b). Les électrons sont stockés dans la capacité C_0 (une capacité additionnelle sert à forte dose, pour continuer le stockage des charges).

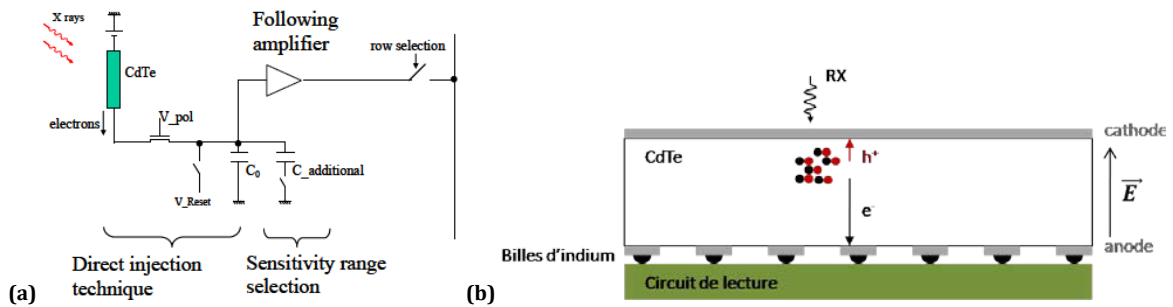


Figure 12. (a) Schéma du principe de fonctionnement d'un pixel du circuit de lecture IRIS [Arques, 2011]. (b) Schéma de principe de fonctionnement d'un détecteur semi-conducteur, avec une cathode pleine face et une anode pixellisée, hybridé sur un circuit de lecture.

Chaque image d'un objet réalisée avec ces prototypes est ensuite corrigée d'offset et de gain. L'image d'offset est l'image du courant de fuite acquise en polarisant le détecteur placé dans le noir et en absence d'irradiation. Cette mesure permet d'obtenir en chaque pixel la valeur du courant induit par les charges générées thermiquement par le matériau semi-conducteur.

Le détecteur est ensuite irradié, sans objet, avec des rayons X. Ceci permet d'obtenir une image du photocourant en chaque pixel et de ses éventuelles inhomogénéités, elle est acquise à la même tension de polarisation que précédemment.

L'image du courant de fuite est ensuite soustraite à l'image du photocourant. L'image finale de l'objet est divisée par l'image de photocourant, corrigée par soustraction du courant d'obscurité. Les performances sans irradiation et sous X de ces détecteurs seront présentées dans la section suivante 1.2.2.

Un exemple d'image corrigée d'offset et de gain est montré sur la Figure 13. Cette image d'un os de poulet présente avec un bon contraste les structures fines de l'objet.

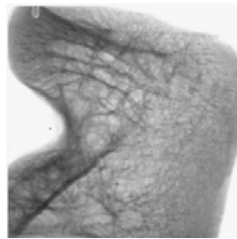


Figure 13. *Image d'un os de poulet acquise avec un prototype développé au laboratoire [Arques, 2011].*

1.2.2. Inhomogénéités spatiales de la réponse du détecteur et problématique du sujet de thèse

Dans cette partie, nous présentons les inhomogénéités de courant de fuite et de photocourant observées sur les détecteurs développés au laboratoire et décrits dans la partie précédente. Ces mesures ont été réalisées avant le début de cette thèse sur un banc de mesures dédié.

1.2.2.1. Présentation des inhomogénéités spatiales de fonctionnement des détecteurs

Les réponses d'un détecteur à base de CdTe, que nous appellerons I1 dans tout le manuscrit, avec ou sans irradiation sont présentées sur la Figure 14. L'image de photocourant (cf. Figure 14 (a)) est réalisée grâce à l'irradiation du détecteur par un tube à rayons X dont la tension d'accélération est 70 kVp et le courant de 10 mA. La tension de polarisation appliquée aux bornes du détecteur est de 100 V. La réponse du système permet de cartographier l'efficacité de collection de charges en chaque pixel de 75 μm et ainsi d'observer les possibles non-uniformités de détection.

Les mesures de courant de fuite (cf. Figure 14 (b)) ont été réalisées dans les mêmes conditions de polarisation que précédemment mais en l'absence d'irradiation.

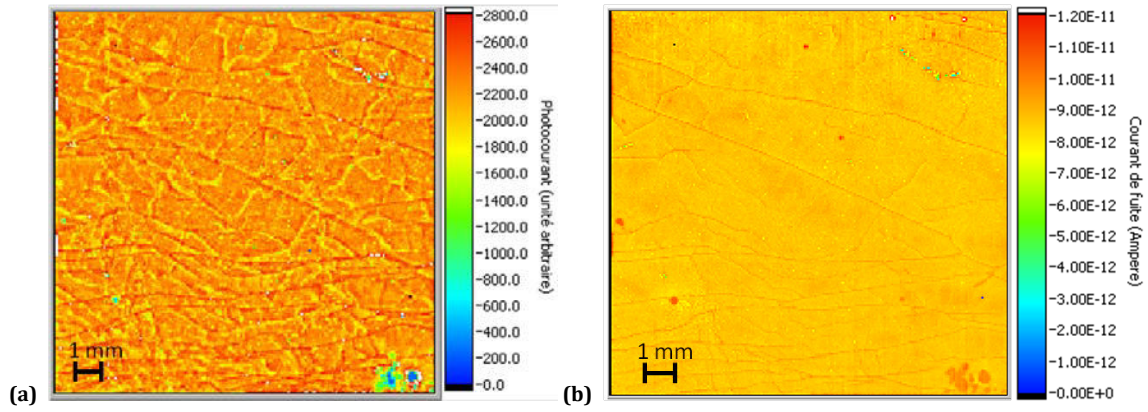


Figure 14. (a) Image du photocourant du détecteur de rayons X à base de CdTe:Cl. (b) Image du courant de fuite du même détecteur.

La Figure 14 (a) représente le nombre de charges collectées en chaque pixel de l'anode avec une échelle arbitraire. Cette image est la moyenne de 96 images acquises à la fréquence de 16 Hz pendant 6 secondes. Nous observons des défauts linéaires de un à quatre pixels de large.

La présence de ces inhomogénéités spatiales en photocourant corrobore les observations faites par Cecilia et al. [Cecilia, 2011] sur des images de sensibilité d'un détecteur de rayons X à base de CdTe fonctionnant en mode comptage de photons (cf. partie 1.3.3). Ces images mettent en évidence des défauts linéaires avec une sensibilité plus élevée comme nous le montrons plus loin sur la Figure 21.

Le courant de fuite de ce détecteur varie entre 7 pA et 11 pA par pixel de $75 \times 75 \mu\text{m}^2$, comme nous pouvons le voir sur la Figure 14 (b). Les valeurs de courant d'obscurité ne sont pas homogènes sur l'ensemble du détecteur car nous observons des microstructures linéaires, qui correspondent exactement, de part leur position dans l'image, aux défauts observés sur l'image de photocourant du détecteur.

Ces inhomogénéités spatiales représentent un problème récurrent pour ces prototypes comme en témoignent les images de photocourant et de courant d'obscurité acquises avec un deuxième détecteur aux caractéristiques identiques, présentées sur la Figure 15. Nous remarquons la présence du même type de réseau de lignes de courant perturbées que pour le détecteur I1.

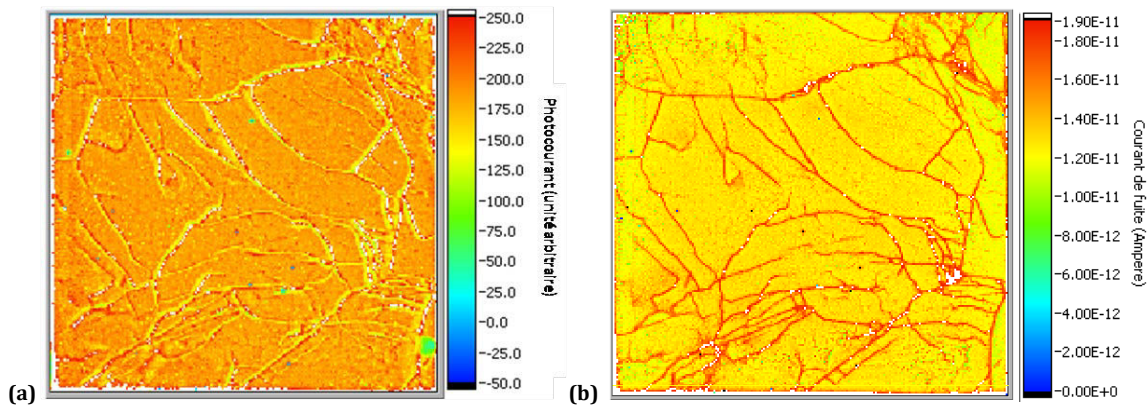


Figure 15. (a) Image du photocourant et (b) image du courant de fuite d'un détecteur de rayons X à base de CdTe:Cl.

1.2.2.2. Effet des inhomogénéités sur les images radiographiques

Afin d'évaluer l'influence de ces inhomogénéités sur les images radiographiques, nous avons acquis des images d'un coquillage avec un autre détecteur de caractéristiques de fonctionnement similaires. Le détecteur est irradié avec le même tube à rayons X que pour l'expérience précédente (70 kVp). La tension de polarisation appliquée aux bornes du détecteur pour collecter les charges est de 50 V car le cristal mesure ici seulement 500 μm d'épaisseur.

L'image du photocourant, corrigée par soustraction du courant d'obscurité, de ce troisième détecteur est présentée sur la Figure 16 (a) et montre le même type de lignes que celles observées sur les Figure 14 (a) et Figure 15 (a). Avec ce prototype, nous acquérons la radiographie d'un coquillage : la Figure 16 (b) est l'image sans correction de gain et la Figure 16 (c) représente la même acquisition après division par l'image (a).

Sur Figure 16 (c), nous remarquons que la majorité des lignes ont été éliminées par cette correction. Cependant certaines sont encore visibles au centre du coquillage. La présence de ces défauts peut s'expliquer par la différence entre leur comportement réel, non-linéaire, et le modèle linéaire utilisé pour les corriger.

Le détecteur a ensuite été irradié pendant quelques minutes avant d'acquérir une nouvelle image : la Figure 16 (d). Pour cette nouvelle acquisition, le courant est intégré pendant 6 secondes comme pour l'image (c) et la même correction est appliquée. L'acquisition montre que de nombreux défauts étendus de la Figure 16 (a) commencent à réapparaître sur la Figure 16 (d) et les lignes visibles sur la Figure 16 (c) sont mieux contrastées dans cette nouvelle acquisition. Ce phénomène dénote de la nature instable dans le temps de ces défauts.

Nous en déduisons que la correction de gain n'est pas suffisante pour corriger l'effet de ces défauts étendus sur l'image de radiographie.

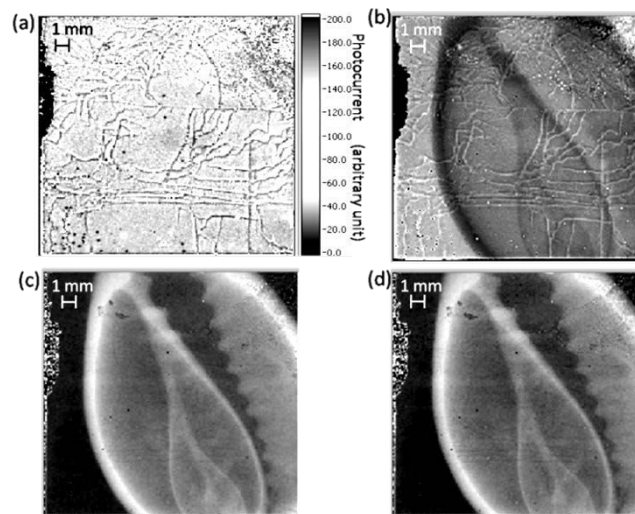


Figure 16. (a) Image du photocourant du détecteur de rayons X à base de CdTe:Cl, (b) acquisition sans correction d'un coquillage, (c) même acquisition après correction par l'image de photocourant, (d) image du coquillage après quelques minutes d'irradiation avec correction.

Finalement, étant donné que les modèles classiques linéaires de correction utilisés en radiographie ne sont pas suffisants pour remédier aux effets de ces défauts étendus sur l'image de l'objet, une identification exacte de la nature de ces défauts créant des artefacts et une meilleure compréhension de leurs comportements non-linéaires et non-stables dans le temps est nécessaire. En effet, en persistant sur l'image finale, ces artefacts peuvent fausser un diagnostic si par exemple ils sont du même ordre de grandeur que les microcalcifications à dépister en examen mammographique.

1.3. Etude bibliographique des dérives et des inhomogénéités spatiales de la réponse sous irradiation des détecteurs à base de Cd(Zn)Te

Plusieurs laboratoires dans le monde travaillent sur le développement de ces nouveaux types de capteurs de rayons X pour l'application médicale. Ils observent pour la plupart des inhomogénéités spatiales similaires à celles que nous venons de décrire précédemment. Par ailleurs, certains décrivent en plus des phénomènes de polarisation et de dérives temporelles de leurs détecteurs. Cette partie a pour but de donner un état de l'art des dérives et des inhomogénéités spatiales de la réponse sous irradiation des détecteurs à base de Cd(Zn)Te.

1.3.1. Polarisation à haut flux

La polarisation est le phénomène d'apparition d'une charge d'espace due au piégeage des charges, à très fort flux, dans le volume actif d'un détecteur de rayons X. Il y a alors création d'une zone de charge d'espace qui entraîne une réponse spatiale non-uniforme du détecteur et donc limite ses performances [Alirol, 2009]. Elle a lieu quand la génération des paires électrons-trous par les photons excède le taux d'effacement de cette charge par diffusion ou recombinaison [Szeles, 2007] ou dérive des porteurs de charge. Ce phénomène a été étudié par Soldner sur un détecteur 16×16 pixels à base de CdZnTe [Soldner, 2007].

Le détecteur est irradié avec un tube à rayons X, d'énergie maximale : 120 keV et un courant compris entre 0 et 400 μA , à travers un collimateur circulaire. Dans le cas d'un détecteur ne présentant pas de phénomène de polarisation dans le volume, le nombre de coups par pixel augmente de manière linéaire avec le flux. Pour le détecteur dans lequel une zone de charge d'espace a tendance à se créer (sa réponse est présentée Figure 17), le comptage est uniforme pour l'ensemble des pixels irradiés à bas flux. En revanche, à haut flux, la réponse de ce même détecteur, suite à une augmentation linéaire de flux, n'est plus linéaire. En effet, le taux de

comptage des pixels du centre augmente au détriment de ceux aux frontières du collimateur qui comptent de moins en moins pour finir par s'arrêter de compter (cf. image n°4 de la Figure 17). Quand le flux est maintenu longtemps, la charge d'espace augmente et certains électrons ne sont plus assez attirés par la cathode et les pixels directement sous la zone polarisée arrêtent de compter. Les pixels qui continuent de compter forment un « donuts » comme nous pouvons l'observer sur image n°5 de la Figure 17. Quand le flux est baissé à nouveau, tous les pixels recommencent à compter quasi-instantanément comme dans les conditions initiales.

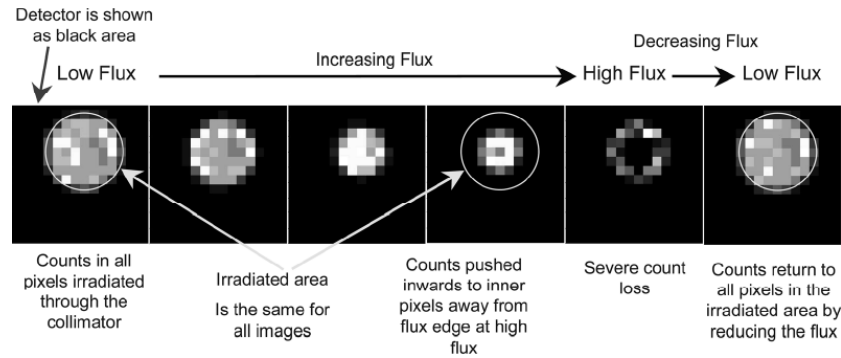


Figure 17. *Cartographie du taux de comptage par pixel pour le détecteur polarisé à différents stades d'irradiation [Soldner, 2007].*

Les différences de comportement, entre le détecteur idéal (sans phénomène de polarisation) et le détecteur qui se polarise s'expliquent par la différence d'un facteur 4 de la valeur du produit $\mu\tau_{\text{trous}}$ entre les deux détecteurs : $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ pour le premier contre $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ pour le deuxième, tandis que leurs $\mu\tau_{\text{électrons}}$ sont similaires. La polarisation à haut flux est due au piégeage des trous, il y a alors construction d'une charge d'espace positive qui déforme les lignes de champs comme présenté sur le schéma de la Figure 18. L'efficacité de collection des électrons par l'anode devient alors non-uniforme et les pixels des bords ne comptent plus. Dans le cas où cette zone de charge d'espace devient trop importante, les électrons sont attirés par cette charge positive qui crée un champ s'opposant à celui appliqué aux bornes du détecteur, les électrons ne sont donc plus collectés par l'anode à l'aplomb de la charge d'espace. C'est ainsi que ce crée la forme de « donuts » observée dans l'avant dernière image sur la Figure 17. La dernière image s'explique par la réversibilité du phénomène car les trous piégés se recombinaient rapidement dans le CZT de type n [Soldner, 2007].

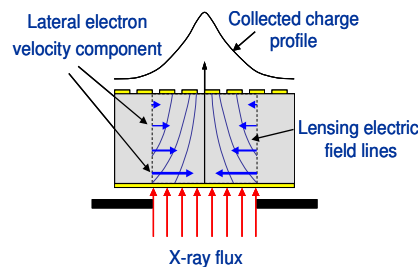


Figure 18. *Schéma des lignes du champ électrique, dans le volume du matériau, déformées par la charge d'espace.*

Ce phénomène a également été observé, par l'équipe de Xiao en Chine, pour un détecteur CZT de rayons gamma [Li, 2010]. Le détecteur est irradié avec une source de césium à travers un collimateur circulaire : après une irradiation prolongée les pixels des bords arrêtent de compter comme dans le cas de l'étude précédente. Ce phénomène de polarisation entraîne une dégradation sévère des performances du détecteur qui compte trois fois moins qu'un détecteur non-polarisé.

1.3.2. Modèle de la construction d'une charge d'espace et de ses conséquences

Le flux limite à partir duquel le phénomène de polarisation devient dominant a été modélisé par Szeles et Bales grâce au développement d'un modèle mathématique permettant de simuler les propriétés de transport des charges dans un détecteur de rayons X [Bale, 2008]. Le détecteur simulé est à base du matériau CdZnTe sur lequel sont déposées des électrodes planaires. Il mesure 3mm d'épaisseur, et comporte un niveau donneur superficiel, un niveau donneur profond, un niveau accepteur superficiel, et un niveau accepteur profond. Les résultats de la simulation d'irradiation de ce détecteur par la cathode avec un haut flux de photons ($I = [1040 ; 1280] \mu\text{A}$) sont présentés Figure 19.

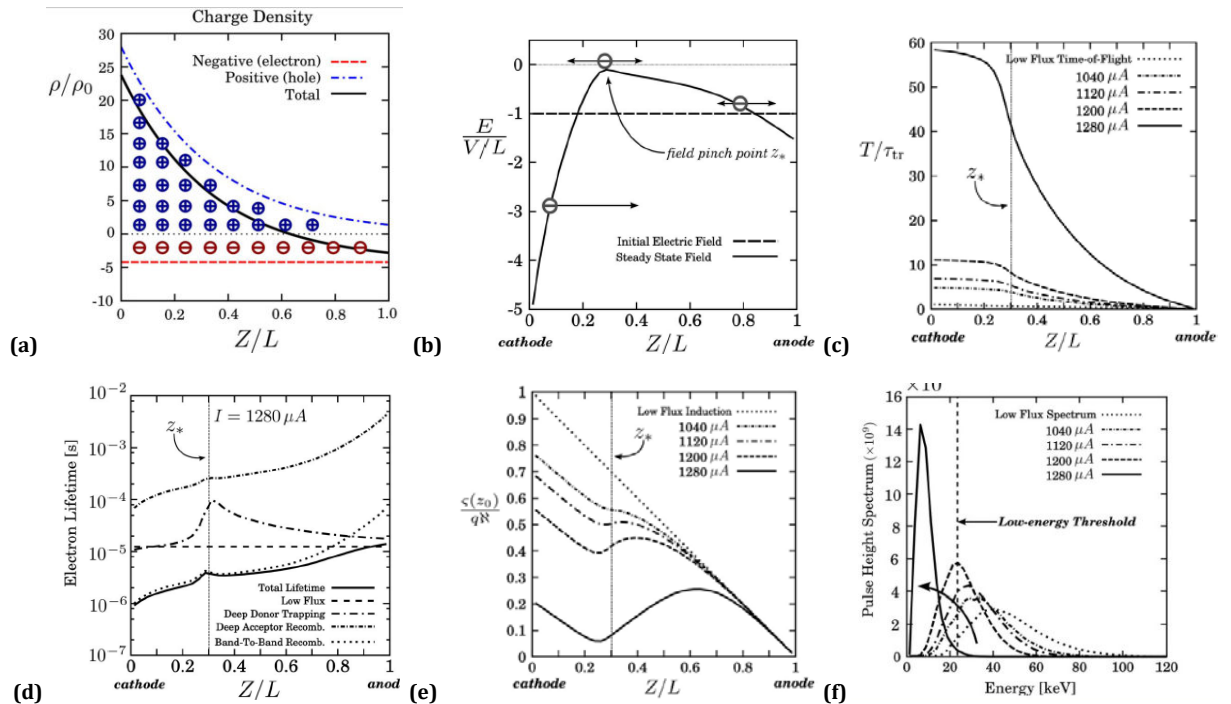


Figure 19. (a) Distribution idéalisée de la densité de charges créée dans le volume du détecteur. (b) Distribution du champ électrique interne résultant de la distribution de charge. (c) Variation du temps de transit des électrons dans ce détecteur pour différentes valeurs de flux. (d) Durée de vie des électrons dans le détecteur. (e) Efficacité d'induction de charges. (f) Décalage résultant du spectre en énergie du détecteur.

Sur la Figure 19 (a), nous pouvons observer qu'un grand nombre de charges positives s'accumulent près de la cathode au cours de l'irradiation. Ils expliquent ce phénomène par le fait que les photons sont absorbés côté cathode et que les trous ont une vitesse de déplacement plus réduite que les électrons. Ils sont donc piégés facilement et rapidement. Les électrons, plus rapides, sont au contraire faiblement et uniformément piégés. La Figure 19 (b) montre les effets de ces piégeages sur la forme du champ électrique : près de la cathode il est élevé (il peut être multiplié par un facteur 4 ou 5 fois par rapport à la valeur du champ appliqué représentée en pointillés sur le graphique), il diminue ensuite pour atteindre une valeur minimum à la profondeur, notée z^* , puis augmente jusqu'à l'anode. Ce profil s'explique par le fait qu'un électron libre généré près de la cathode est accéléré en direction de l'anode à la fois par la force électrostatique de la charge positive de l'anode et de la charge d'espace positive créée devant lui près de la cathode : le champ qu'il ressent est très élevé. Plus l'électron libre est généré loin de la cathode plus la force électrostatique de la zone de charge d'espace derrière lui grandit et l'empêche d'avancer vers l'anode. Les deux forces opposées se compensent à la profondeur z^* ce qui entraîne un effondrement du champ. Pour des profondeurs au-delà de z^* , la force électrostatique de l'anode sur l'électron devient à nouveau supérieure à celle de la charge d'espace. Sur la Figure 19 (c), la simulation montre que le temps de transit des électrons augmente considérablement quand le flux d'irradiation augmente (cf. ligne pleine sur le graphique). Cette augmentation entraîne une diminution de la durée de vie des électrons (cf. Figure 19 (d)) car ils ont tendance à se recombiner avec les trous de la zone de charge d'espace en bougeant lentement. Le temps de transit plus long et la durée de vie réduite entraînent une diminution de l'efficacité de collection de charges à haut flux comme sur la Figure 19 (e) pour les événements qui ont lieu près de la cathode ($z < z^*$). Les amplitudes de ces signaux sont donc supprimées et le spectre se décale vers les basses énergies comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 19 (f).

1.3.3. Les inhomogénéités spatiales et la corrélation avec les défauts cristallins

Les inhomogénéités spatiales des réponses des détecteurs de rayons X sous irradiation sont observées depuis de nombreuses années. En 2004, une étude menée par Chmeissani et al. a mis en évidence la présence de « filaments » dans les images d'efficacité de collection de charges de détecteurs à base de CdTe hybridés sur des puces fonctionnant en comptage [Chmeissani, 2004]. Le détecteur est polarisé à -70 V et irradié avec une source de rayonnement gamma de 122 keV. La réponse du détecteur obtenue est présentée sur la Figure 20, des lignes claires avec un plus haut taux de comptage que les autres pixels du détecteur sont visibles.

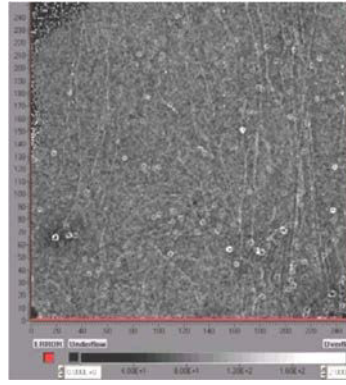


Figure 20. *Réponse sous irradiation gamma d'un détecteur de rayons X à base de CdTe hybridé sur une puce Medipix2.*

Une étude a été menée en 2011 par le FMF (Freiburger Material Forschungszentrum) sur un détecteur de rayons X, à base de CdTe, fonctionnant également en comptage grâce à une puce Timepix. Le détecteur est polarisé à -500 V et irradié avec un tube à rayons X dont la tension d'accélération utilisée est de 20 kV. La réponse sous flux du prototype est présentée sur la Figure 21 (a) et montre un réseau de lignes claires possédant un taux de comptage supérieur aux autres pixels du détecteur comme pour le détecteur de la Figure 20. Afin de déterminer l'origine de ces lignes, une topographie en mode réflexion, par diffraction d'un faisceau synchrotron, a été réalisée à ANKA (synchrotron de l'institut des technologies de Karlsruhe). La Figure 21 (b) représente la reconstruction de l'ensemble des projections dans la direction de diffraction (004) du cristal. Les lignes noires de la topographie sont corrélées au réseau possédant une meilleure efficacité de collection de charges sur la Figure 21 (a). En effet, les charges s'accumulent au niveau des sous-joints de grains, tel que, dans les régions autour des dislocations, des barrières de potentiel se forment et affectent le champ électrique local [Cecilia, 2011].

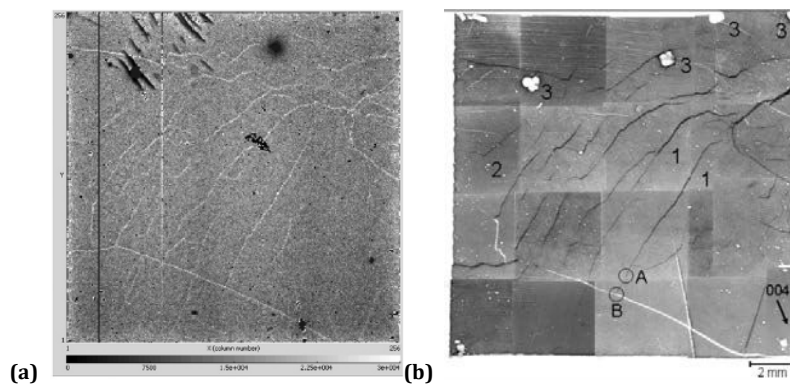


Figure 21. *(a) Réponse sous X d'un détecteur à base de CdTe fonctionnant en comptage. (b) Topographie en réflexion par diffraction d'un faisceau blanc synchrotron [Cecilia, 2011].*

Ces inhomogénéités sont étudiées par plusieurs laboratoires dans le monde depuis quelques dizaines d'années. Des études récentes ont notamment permis de corréler des problèmes de collection de charges avec les défauts cristallins du CdTe.

Par exemple, en 2010, le laboratoire national de Brookhaven (BNL aux USA) [Marchini, 2010] a réalisé une topographie X en mode réflexion, par diffraction d'un faisceau blanc synchrotron, d'un cristal de CdZnTe, présentant des sous-joints de grain (cf. Figure 22 (a)). Pour évaluer l'effet de ces défauts étendus sur le transport des charges, une cartographie de collection de charges a été réalisée au pas de 20 μm avec ce cristal. La réponse obtenue, par irradiation sur la cathode avec un faisceau synchrotron, est présentée sur la Figure 22 (b). La bonne corrélation entre les deux acquisitions montre que les défauts étendus agissent comme des pièges de charges, limitant ainsi fortement les performances des détecteurs.

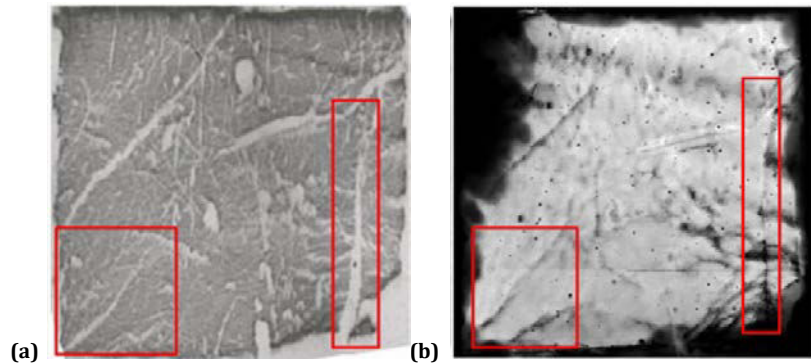


Figure 22. (a) Topographie en diffraction, réalisée avec un faisceau synchrotron d'un cristal de CZT. (b) Réponse sous X de ce même cristal connecté à un circuit de lecture pixellisé [Marchini, 2010].

Une seconde étude menée par BNL [Bolotnikov, 2011] sur des cristaux de CdZnTe a montré que la perte de charge induite par des sous-joints de grains, décorés par des inclusions de tellure, est d'environ 1 % pour des détecteurs fins (à priori 1 mm d'épaisseur). En effet, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 23, la cartographie met en évidence des bandes sombres indiquant un plus fort taux de piégeage des charges. Ces fluctuations sont suffisantes pour affecter les performances du capteur. Bolotnikov et son équipe expliquent que les dislocations peuvent être considérées comme des tuyaux de cristal distordu électriquement chargés. Elles attirent les impuretés et accumulent les phases secondaires le long de leur cœur. Quand les dislocations s'arrangent en sous-joint ou en structures cellulaires, elles agissent comme des barrières de potentiel et des pièges de charges pour le nuage d'électrons.

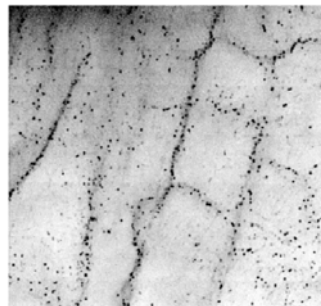


Figure 23. Cartographie de la réponse sous irradiation d'un capteur CZT mesurée sur une petite surface (0.5x0.5 mm) avec un pas de 5 μm [Bolotnikov, 2011].

1.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire les bases de la détection de rayons X pour l'imagerie médicale. Nous avons présenté les dispositifs couramment utilisés en diagnostique, à base de scintillateurs, évoqué leur limites de fonctionnement et les avons comparés aux détecteurs à base de semi-conducteurs. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'intérêt du développement de ce nouveau type de détecteur de rayons X dans le but d'améliorer la qualité des images diagnostiques en radiologie et en tomographie, tout en diminuant la dose absorbée par le patient.

Nous avons décrit les prototypes développés au CEA en réponse à cette problématique. Nous avons notamment montré les avantages de l'utilisation du CdTe pour ces applications qui apporte une meilleure résolution en énergie et une meilleure résolution spatiale grâce à la conversion directe des photons en paires électron-trou.

Après avoir introduit les inhomogénéités spatiales de la réponse sous X et de la réponse en courant d'obscurité de ces détecteurs, nous avons présenté un état de l'art des différents prototypes, à base de Cd(Zn)Te, développés par d'autres laboratoires dans le monde et leurs limites de fonctionnement. Des corrélations ont été mises en évidence entre les sous-joints de grains des cristaux de Cd(Zn)Te et des lignes dans la réponse des détecteurs avec soit un plus fort taux de comptage de photons, soit une efficacité de collection de charge plus faible. Cette recherche bibliographique nous conduit à penser que les inhomogénéités spatiales de nos capteurs pourraient être induites par des dislocations présentes dans le matériau. Elle ne permet cependant pas de conclure sur l'origine exacte de notre problème car les expériences décrites ont été menées sur des détecteurs fonctionnant en comptage et construits à partir de matériau provenant d'autres fournisseurs.

Finalement, il nous paraît évident qu'une identification exacte de la nature de ces défauts créant des artefacts et une meilleure compréhension de leurs comportements non linéaires et non-stables dans le temps est nécessaire. Leurs effets sur les performances des détecteurs sont rédhibitoires et ne peuvent pas être corrigés par des modèles linéaires classiques (correction d'offset et de gain). Ceci rend l'utilisation de ce détecteur impossible en mammographie où certaines microcalcifications sont du même ordre de grandeur que les lignes visibles sur les cartographies de réponse des capteurs.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons les propriétés cristallographiques des cristaux de tellurure de cadmium. Nous parlerons des dislocations en général et, de manière approfondie, des dislocations dans le CdTe ainsi que leur influence possible sur le transport des charges.

1.5. Références

- [Alirol, 2009]** Alirol, O., et al. Simulation and measurements of the internal electric field of a CZT (or CdTe) detector under high X-ray flux for medical imaging, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2009, p. 2460 - 2464.
- [Arques, 2011]** Arques, M. et al., Dynamic X-ray direct conversion detector using a CdTe polycrystalline layer coupled to a CMOS readout chip, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, 633(SUPPL. 1), p. S55-S58.
- [Bale, 2008]** Bale, D.S. and C. Szeles, Nature of polarization in wide-bandgap semiconductor detectors under high-flux irradiation: Application to semi-insulating $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008, 77(3), Article number : 035205.
- [Barrett, 1995]** Barrett, H.H., J.D. Eskin, and H.B. Barber, Charge transport in arrays of semiconductor gamma-ray detectors, *Physical Review Letters*, 1995, 75(1), p. 156-159.
- [Bolotnikov, 2011]** Bolotnikov, A.E., et al., Correlations between crystal defects and performance of CdZnTe detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2011, 58(4 PART 2), p. 1972-1980.
- [Cecilia, 2011]** Cecilia, A., Hamann, E., Haas, C., Greiffenberg, D., Danilewsky, A., Haenscke, D., Fauler, A., Zwerger, A., Buth, G., Vagovic, P., Baumbach, T., Fiederle, M., Investigation of crystallographic and detection properties of CdTe at the ANKA synchrotron light source, *Journal of Instrumentation*, 2011, 6(10), p. 10016.
- [Chmeissani, 2004]** Chmeissani, M. et al., First experimental tests with a CdTe photon counting pixel detector hybridized with a Medipix2 readout chip, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2004, 51(5 I), p. 2379-2385.
- [Funaki, 1999]** Funaki, M., Ozaki, T., Satoh, K. and Ohno, R., Growth and characterization of CdTe single crystals for radiation detectors, *Nucl. Instrum. Methods A*, 1999, 436(1-2), p. 120-126.
- [Gros d'Aillon, 2005]** Thèse de Gros d'Aillon, E., Etude des performances spectrométriques des détecteurs gamma CdZnTe / CdTe monolithiques, 2005.
- [Hossain, 2010]** Hossain, A., et al., Extended defects in CdZnTe crystals: Effects on device performance, *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(11), p. 1795-1799.
- [Li, 2010]** Li, M., et al., Investigation of the imaging polarization effect based on a pixellated CdZnTe detector, *Chinese Physics Letters*, 2010, 27(7), Article number : 070702.
- [Marchini, 2010]** Marchini, L., et al. Crystal defects and charge collection in CZT x-ray and gamma detectors, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2010, p. 3674-3677.
- [Montémont, 2000]** Thèse de Montémont, G., Optimisation des performances de détecteurs CdTe et CdZnTe en spectrométrie gamma, 2000.

[Ramo, 1939] Ramo, S., Current Induced by Electron Motion, *Proceedings of the I.R.E.*, 1939, 27(9), p. 584-585.

[Seibert, 2005] Seibert, J.A. and Boone, J.M., X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 2: X-Ray Interactions and Image Formation, *J. Nucl. Med. Technol.*, 2005, 33(1), p. 3-18.

[Shockley, 1938] Shockley, W., Currents to conductors induced by a moving point charge, *Journal of Applied Physics*, 1938, 9(10), p. 635-636.

[Soldner, 2007] Soldner, S.A., D.S. Bale, and C. Szeles, Dynamic lateral polarization in CdZnTe under high flux X-ray irradiation. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2007, 54(5), p. 1723-1727.

[Szeles, 2007] Szeles, C., et al., Ultra high flux 2-D CdZnTe monolithic detector arrays for X-ray imaging applications, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2007, 54(4), p. 1350-1358.

[Verger, 2004] Verger L., Gentet M.C., Gerfault L., Guillemaud R., et al., Performance and perspectives of a CdZnTe-based gamma camera for medical imaging, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 51(6), p. 3111-3117.

Sites Internet :

@1 National Institute of Standards and Technology,
http://www.physics.nist.gov/cgibin/Xcom/xcom3_3

@2 Acrorad : <http://www.acrorad.co.jp/us/>

Chapitre 2. Le CdTe monocristallin et les dislocations dans ce matériau

2.1.	LE TELLURURE DE CADMIUM MONOCRISTALLIN DOPE AU CHLORE	42
2.1.1.	<i>Structure cristalline</i>	42
2.1.2.	<i>Défauts microstructuraux du matériau</i>	43
2.1.3.	<i>Intérêt du dopage au chlore – Principe de compensation</i>	44
2.1.4.	<i>Croissance de CdTe monocristallin</i>	45
2.1.4.1.	Techniques de croissance courantes pour obtenir du Cd(Zn)Te monocristallin	45
	Méthode de Bridgman : « BM » (Bridgman Method).....	45
	Vertical Gradient Freeze : « VGF »	46
	Procédé par évaporation de solvant : « PBSE » (Process By Solvent Evaporation)	46
2.1.4.2.	Croissance par la méthode « THM » (Travelling Heater Method).....	46
2.2.	DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE DES DISLOCATIONS.....	47
2.2.1.	<i>Le vecteur de Burgers</i>	48
2.2.2.	<i>Les dislocations de type coin</i>	48
2.2.3.	<i>Les dislocations de type vis</i>	49
2.2.4.	<i>Les murs de dislocations</i>	49
2.2.5.	<i>Effets des dislocations sur les dispositifs</i>	50
2.3.	LES DISLOCATIONS DANS LE CdTe	52
2.3.1.	<i>Description cristallographique</i>	52
2.3.2.	<i>Les effets électriques des dislocations dans le CdTe</i>	54
2.3.3.	<i>Dynamique et arrangement des dislocations dans le volume</i>	55
2.3.3.1.	Mouvements à basse température	56
2.3.3.2.	Mouvements à haute température	58
2.3.4.	<i>Création et multiplication des dislocations</i>	59
2.4.	CONCLUSION	61
2.5.	REFERENCES.....	63

Ce chapitre va nous permettre de présenter les caractéristiques des cristaux semi-conducteurs utilisés dans cette thèse pour la détection des rayons X, ainsi que leurs défauts cristallins caractéristiques.

Nous présenterons, dans un premier temps, le tellure de cadmium monocristallin. Nous décrirons sa structure cristalline, les défauts intrinsèques présents dans ce matériau, et la technique utilisée pour la croissance des échantillons qui seront au cœur de notre étude.

Puis, dans un deuxième temps, nous décrirons les dislocations de manière générale pour approfondir, dans une troisième partie, les caractéristiques des dislocations dans le CdTe. Nous détaillerons leurs propriétés cristallographiques, les causes de leur création et multiplication, ainsi que leur dynamique dans le cristal.

2.1. Le tellure de cadmium monocristallin dopé au chlore

Nous avons montré au chapitre 1 en quoi le CdTe possède des propriétés physiques adaptées pour produire de nouveaux prototypes de détecteurs de rayons ionisants pour l'imagerie médicale. Nous allons à présent décrire ses caractéristiques cristallographiques.

2.1.1. Structure cristalline

Le CdTe est un semi-conducteur appartenant à la famille II-VI formé à partir d'atomes du groupe II (cadmium) et d'atomes du groupe VI (tellure) de la classification périodique des éléments chimiques. Les atomes s'agencent usuellement sous la structure dite zinc-blende (aussi appelée sphalérite) comme présenté sur la Figure 24 (a). Ce type de maille cristalline est formé de deux réseaux cubiques faces centrées, l'un aux nœuds duquel ne se trouvent que des atomes de cadmium, l'autre que des atomes de tellure, décalés l'un de l'autre d'un quart de diagonale du cube (

les atomes de la surface sont liés par trois liaisons au reste du cristal. L'environnement de chacun de ces atomes étant tétraédrique, l'ajout d'un atome supplémentaire à la maille se fera par la création d'une liaison simple, il sera donc moins stable que ceux liés par trois liaisons. Finalement chaque surface reste constituée par un seul type d'atome : la face (111) ou A est la face cadmium, la face $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ou B est la face tellure.

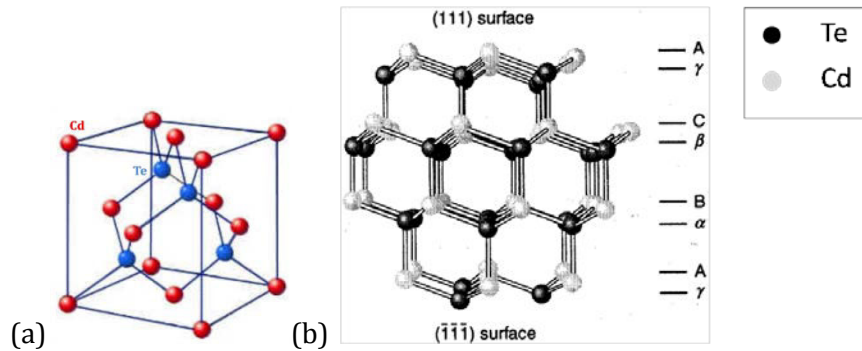


Figure 24. (a) Modèle de la maille cristalline du CdTe, type cubique face centrée. (b) Modèle de la face {111} de la structure Zinc Blende du CdTe [Durose, 2010].

2.1.2. Défauts microstructuraux du matériau

Quelle que soit la technique de croissance utilisée, il subsiste toujours un certain nombre de défauts dans le cristal de tellure de cadmium, en voici une liste non exhaustive :

- Les défauts ponctuels (zéro dimension) :

Ces défauts sans dimension peuvent être des lacunes, des interstitiels (par exemple un atome de tellure en site interstitiel) ou des anti-sites (par exemple un atome de tellure en site cadmium). Le défaut intrinsèque majoritaire présent dans le cristal de CdTe, formé en milieu riche tellure, est la lacune de cadmium, notée V_{Cd} [Berding, 2009].

- Les défauts monodimensionnels :

Les dislocations sont des défauts linéaires qui apparaissent sous l'effet de contraintes appliquées au matériau. Ces contraintes sont de l'ordre de la limite d'élasticité théorique du cristal et ont souvent pour origine : la différence de contraction thermique entre le réseau du cristal et les défauts qu'il contient (atomes d'impuretés, lacunes, atomes interstitiels), ou la présence de gradients de température dans des cristaux peu conducteurs de chaleur, ou le mode de croissance.

- Les défauts bidimensionnels :

- Les joints de grains sont visibles à l'œil nu dans le CdTe polycristallin et marquent la jonction entre deux grains de même nature cristalline mais

d'orientation différente. La désorientation autour du joint de grain peut valoir de 10 à 15° dans le CdTe **[Rudolph, 1, 2010]**.

- Les sous-joints de grains ou murs de dislocations sont dus à la juxtaposition de dislocations qui forment ainsi un plan dans lequel le cristal est déformé. Ce sont des cas particuliers des joints de grains. Ils entraînent une désorientation plus faible (entre quelques arc sec et quelques arc min **[Rudolph, 2007]**), telle que, à une distance suffisamment grande du défaut (plusieurs dizaines de mailles élémentaires), l'orientation du cristal reste la même. Ils seront décrits plus en détails dans la partie 2.2.
- Les macles sont des défauts d'empilement des atomes associées à une irrégularité de la séquence. Par exemple, la séquence normale d'empilement de la maille cristalline cfc est ABCABCABCABC ; mais elle peut devenir ABCABC□BACBA ce qui traduit l'apparition d'une macle (cette macle correspond à une rotation de 180° dans le plan {111}, ce qui est équivalent à une symétrie par le miroir plan {111} **[Hirth, 1982, p. 307]**). Ces défauts se manifestent par l'apparition d'une ligne droite à la surface du matériau.

- *Les défauts tridimensionnels :*

Les inclusions et les précipités sont des défauts créés par l'accumulation de tellure ou de cadmium dans le cristal. La dimension d'une inclusion varie de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres et celle d'un précipité est de quelques nanomètres **[Rudolph, 1995]**.

Au cours de cette thèse, le matériau étudié est le CdTe monocristallin produit par Acrorad par la méthode THM décrite dans la partie suivante de ce chapitre. Les joints de grains ne font donc pas partie de cette étude, de même que les macles car le matériau est certifié non-maclé par le fournisseur (cette caractéristique du cristal sera vérifiée au cours des mesures effectuées et présentées dans le chapitre 4). La méthode de croissance pratiquée par le fournisseur (THM) utilise le solvant tellure, elle engendre donc des inclusions de tellure **[Szeles, 2001]**. Les défauts cristallins au centre de nos investigations sont donc les inclusions de tellure, les dislocations et les sous-joints de grains.

2.1.3. Intérêt du dopage au chlore – Principe de compensation

Le diagramme de phase du CdTe (présenté dans la partie suivante sur la Figure 25 (b)) montre qu'il est difficile d'obtenir directement du CdTe stœchiométrique par solidification d'un bain.

Notamment, des lacunes de cadmium (10^{16} à 10^{18} cm⁻³) sont obtenues suite au déplacement d'atomes de cadmium aux sites interstitiels. Ces défauts créent des niveaux accepteurs dans la bande interdite et induisent une faible résistivité au matériau. Pour remédier à ce problème, il est possible de procéder à la compensation des sites accepteurs par des impuretés donatrices. Il a été constaté que l'introduction d'une telle impureté, électriquement active, entraîne la formation de nouveaux défauts natifs ayant pour rôle de compenser l'activité électrique des impuretés : c'est le principe de la compensation **[Verger, 1992]**.

Pour le CdTe, l'impureté donatrice choisie est le chlore. Il est introduit sous forme de chlorure de cadmium (CdCl₂) et en quantité supérieure au nombre de lacunes déjà présentes dans le matériau ([Cl] $\sim 10^{17}$ à 10^{18} cm⁻³). Le chlore se place préférentiellement sur des sites de tellure (Cl_{Te}) vacants car ses propriétés électroniques sont proches de celles du tellure. Le niveau créé dans le gap est superficiel et proche de la bande de conduction, il est donc vite ionisé : Cl_{Te} \rightarrow Cl_{Te}⁺ + e⁻. Le chlore ionisé peut alors s'associer avec les lacunes de cadmium V_{Cd}²⁻ pour former soit un doublet accepteur négatif (Cl⁺ ; V_{Cd}²⁻), soit un doublet neutre (2Cl⁺ ; V_{Cd}²⁻).

2.1.4. Croissance de CdTe monocristallin

Il existe plusieurs techniques pour faire croître du CdTe monocristallin. Les méthodes couramment utilisées seront brièvement exposées mais ne seront pas développées dans ce rapport (« Bridgman », PBSE, et VGF). Nous détaillerons seulement la méthode «THM» (Travelling Heater Method en anglais) car c'est celle utilisée par Acrorad pour produire les échantillons utilisés dans le laboratoire pour la radiographie.

2.1.4.1. Techniques de croissance courantes pour obtenir du Cd(Zn)Te monocristallin

Méthode de Bridgman : « BM » (Bridgman Method)

Cette technique consiste à déplacer, à vitesse lente, une ampoule scellée en quartz graphité contenant une solution de cadmium et de tellure dans un gradient de température. La solidification a lieu quand la température devient inférieure à la température d'équilibre de la solution.

Il existe plusieurs variantes de cette méthode suivant la forme du gradient de température utilisé : la Méthode Bridgman Verticale (VB) **[Triboulet, 1973]**, la Méthode Bridgman Verticale Modifiée (MVBM) **[Saucedo, 2008]**, la méthode Bridgman Horizontale **[Kröger, 1955]**. La méthode Bridgman Haute Pression (HPBM) **[Szeles, 1998]** utilise un creuset

en graphite ouvert, d'où la nécessité d'une haute pression pour limiter l'évaporation des constituants.

Vertical Gradient Freeze : « VGF »

Cette technique est similaire à la précédente. L'ampoule et le four sont stationnaires et la température est réduite graduellement en gardant le gradient de température à l'interface solide-liquide constant [Höschl, 1998].

Procédé par évaporation de solvant : « PBSE » (Process By Solvent Evaporation)

Cette méthode [Pelliciari, 2005] est basée sur l'évaporation du solvant tellure provenant d'une solution composée de cadmium et de tellure (et optionnellement de Zinc pour obtenir du CdZnTe) riche en tellure. Elle s'opère dans un creuset maintenu à la température constante de 1000°C et à une pression comprise entre 1 et 0.5 atm. A la fin de la croissance un disque de 65 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 1 et 10 mm est obtenu.

2.1.4.2. Croissance par la méthode « THM » (Travelling Heater Method)

Dans cette méthode, un germe de CdTe monocristallin (extrait d'un précédent cristal monocristallin) est chargé dans une ampoule en quartz scellée sous vide, en présence d'un alliage riche en tellure et d'un barreau de CdTe polycristallin (obtenu par l'une des méthodes citées plus haut, par exemple Bridgman) comme l'illustre la Figure 25 (a). Pour augmenter la résistivité du cristal et améliorer les propriétés de transport des porteurs de charges, du CdCl₂ est mélangé à l'alliage afin de doper le matériau avec du chlore.

L'ampoule contenant l'empilement germe/alliage/barreau polycristallin est placée dans un four annulaire. La montée en température et le profil thermique appliqué permettent de faire fondre l'alliage riche en tellure et de créer une zone fondue en contact d'une part avec le germe et d'autre part avec le barreau polycristallin. L'ampoule est ensuite descendue lentement à travers le four, ce qui permet simultanément de dissoudre une quantité du barreau de CdTe polycristallin et de recristalliser la même quantité sur le germe. Comme le montre la Figure 25 (b), plus le pourcentage de tellure dans la zone liquide est élevé plus il est possible de faire fondre le cristal à une température bien en dessous du point de fusion du CdTe stoechiométrique. Lorsque tout le CdTe polycristallin est dissout et est recristallisé sur le germe de CdTe, la croissance est terminée [Funaki, 2007].

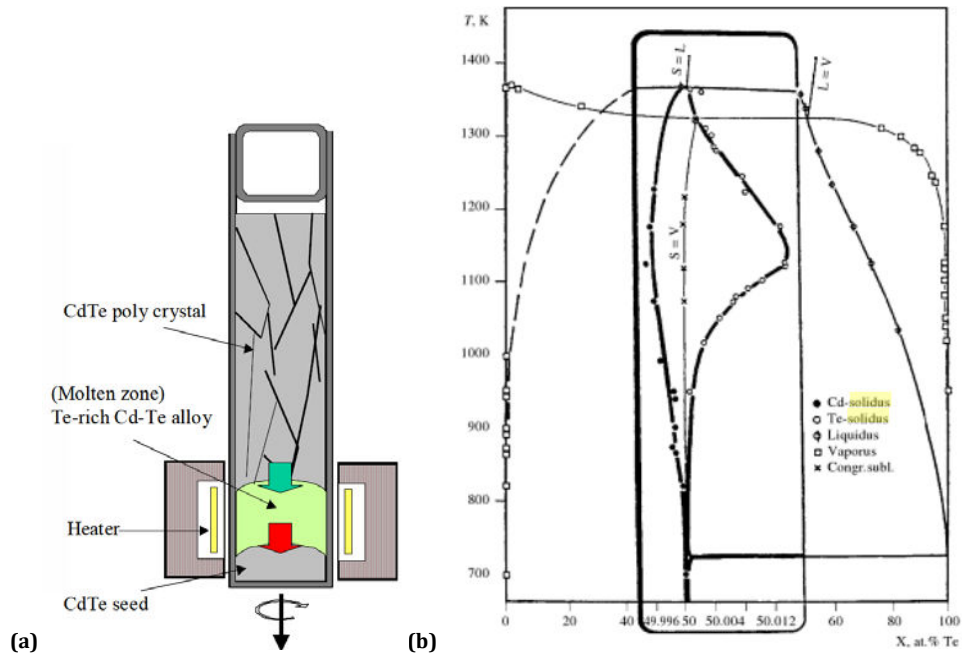


Figure 25. (a) Schéma de la méthode de croissance THM [Funaki, 2007]. (b) Diagramme de phase du CdTe [Scheel, 2003].

C'est une technique de croissance dite à basse température car fonctionnant entre 850 et 900°C, par rapport à d'autres techniques comme celle de « Bridgman modifiée » qui est réalisée entre 1104 et 1109°C [Saucedo, 2008]. La vitesse de croissance est de 15 mm par jour pour obtenir un cristal monocristallin de bonne qualité et de diamètre 75 mm. La concentration en chlore obtenue est de 2 à 3 ppm, ce qui permet d'obtenir des cristaux de haute résistivité ($>10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) [Shiraki, 2010].

2.2. Description cristallographique des dislocations

Une dislocation est un défaut linéaire qui permet de relâcher une contrainte élastique affectant la structure d'un cristal. Le cœur d'une dislocation comprend la ligne de dislocation et son environnement, de quelques dizaines de distances interatomiques, dans lequel la configuration des liaisons chimiques est fortement modifiée par rapport à la configuration de référence du cristal parfait. Au-delà du cœur, bien que déformé, le cristal est considéré comme un cristal de bonne qualité cristalline.

Il existe deux types de dislocation simple : la dislocation coin et la dislocation vis. De manière générale dans un cristal, les dislocations présentes réellement sont souvent mixtes : avec à la fois une partie coin et une partie vis. Chaque type de dislocation possède un vecteur de déplacement différent, appelé vecteur de Burgers que nous allons introduire dans cette partie.

2.2.1. Le vecteur de Burgers

Une dislocation est caractérisée par son vecteur de déplacement, appelé vecteur de Burgers et noté b . La norme de ce vecteur représente l'amplitude de la déformation créée par le défaut et la direction dépend du type de dislocation considéré. Par exemple il est perpendiculaire à la ligne de dislocation dans le cas d'une dislocation coin, parallèle dans le cas d'une dislocation vis.

L'orientation de la ligne de la dislocation est définie par un vecteur unité ξ tangent, et son sens est considéré comme positif si elle se dirige dans le même sens que ξ . Cette orientation permet de définir le sens de parcours d'un circuit fermé, appelé circuit de Burgers, entourant la dislocation. Sur la Figure 26, ξ se dirigeant vers l'intérieur de la feuille, le sens positif de parcours du circuit est anti-trigonométrique. Deux circuits ont été dessinés : celui du haut entoure une dislocation coin et celui du bas entoure une zone parfaite du cristal. Les atomes de départ et d'arrivée (en noirs sur l'image) sont confondus dans le cas de la zone sans défaut et disjoints pour le circuit entourant la dislocation : le vecteur b est défini comme étant le vecteur assurant la fermeture du circuit incomplet.

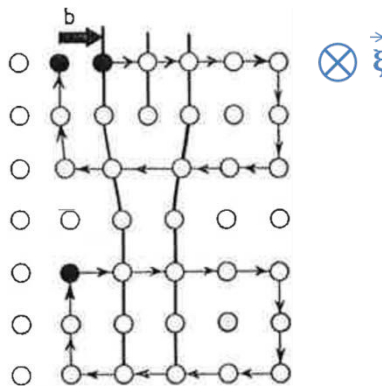


Figure 26. *Circuit de Burgers autour d'une dislocation coin. La direction positive de la ligne de dislocation, ξ , se dirige vers l'intérieur de la page [Weertman, 1970].*

En général, le vecteur de Burgers est défini à partir d'un vecteur du réseau de la maille primitive. Les dislocations possédant un tel vecteur de déplacement sont appelées dislocations parfaites [Hirth, 1982, p. 267].

2.2.2. Les dislocations de type coin

Le modèle de la dislocation coin fut proposé pour la première fois en 1934 par Orowan, Polanyi, et Taylor [Hirth, 1982, p. 8]. Une dislocation coin peut être comprise comme l'insertion (ou la suppression) d'un plan d'atomes dans la maille cristalline comme le montre la Figure 27. Le symbole \perp marque l'emplacement de la ligne de dislocation, elle constitue la limite entre le

demi-plan supplémentaire et le reste du cristal. La maille est donc compressée au niveau du plan d'insertion et dilatée dans la deuxième moitié du cristal.

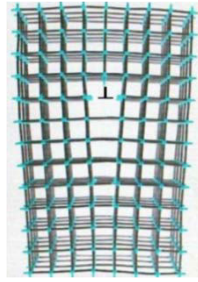


Figure 27. *Modèle en trois dimensions de la dislocation coin [Prasad, 2006].*

2.2.3. Les dislocations de type vis

C'est en 1939 que Burgers donna la première description de la dislocation vis [Burgers, 1939]. Une façon simple de visualiser la formation d'une dislocation vis est : de couper une partie du cristal en deux et de les recoller en les décalant l'une de l'autre d'une longueur interatomique comme sur la Figure 28 (a). La ligne de dislocation est alors parallèle à la direction de déplacement de la maille et donc au vecteur de Burgers. Comme le montre la Figure 28 (b), les plans atomiques qui se rejoignent au niveau de la dislocation forment une spirale autour du défaut, ce qui donne son nom à la dislocation vis.

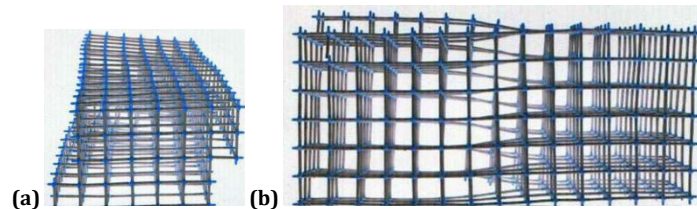


Figure 28. *(a) et (b) Modèles en 3 dimensions de la dislocation vis [Prasad, 2006].*

2.2.4. Les murs de dislocations

Les murs de dislocations, également appelés sous-joints de grains, correspondent à l'arrangement de dislocations, parallèles entre elles, dans un même plan comme présenté sur la Figure 29.

Cet arrangement crée une surface dans laquelle le cristal est déformé. De part et d'autre du mur, la différence d'orientation cristalline reste faible. Le sous-joint est défini comme étant un joint de grain de faible angle de désorientation [Rudolph, 1, 2010].

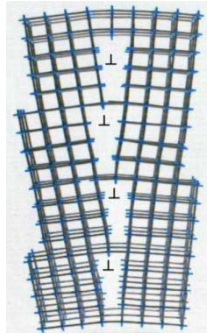


Figure 29. **Mur de dislocations formé par une succession de dislocations coin parallèles entre elles. \perp représente l'endroit où est approximativement située la dislocation [Prasad, 2006].**

Il existe deux types de sous-joints de grains : les sous-joints de flexion constitués de dislocations de type coins et les sous-joints de torsion composés de dislocations vis.

2.2.5. Effets des dislocations sur les dispositifs

Les effets des dislocations sur les détecteurs sont largement étudiés dans la littérature, nous présentons dans cette partie leurs effets sur l'évolution du courant de fuite dans un détecteur et sur la durée de vie des porteurs de charges.

Des analyses ont montré que les dislocations et les sous-joints de grains induisent une augmentation du courant de fuite limitant les performances des diodes à base de CdHgTe. En effet, une étude [List, 1993] met en évidence que le courant de fuite augmente avec les densités de dislocations créées au cours de la croissance du cristal ou induites par le procédé de fabrication de la diode. Par ailleurs, les dislocations localisées à la périphérie produisent dix fois plus de courant que celles du centre. L'augmentation du courant de fuite est linéaire avec la densité de dislocations (8 pA/mV/dislocation à 77 K) jusqu'à atteindre une saturation pour une densité supérieure 10^7 cm^{-2} à partir de laquelle les champs piézoélectriques présents autour des dislocations isolées commencent à se superposer. Les joints de grains et les sous-joints de grains augmentent également le courant de fuite dans la diode ; la quantité de courant ainsi créée est proportionnelle à l'angle de désorientation, ce qui est cohérent avec la description de ces deux types de défaut comme étant des alignements de dislocations avec une densité proportionnelle à la désorientation.

Les dislocations traversant une jonction p-n dans le silicium entraînent aussi une augmentation du courant. En effet du côté de type n du matériau, la dislocation agit comme un défaut accepteur et du côté p, elle agit comme un défaut donneur, ce mécanisme crée une fuite de courant le long du défaut [Siegelin, 2005].

Il a également été montré que les dislocations agissent comme des centres recombinants non-radiatifs qui réduisent ainsi la durée de vie et donc la longueur de diffusion des porteurs [Figielski, 2002], [Mahajan, 2000].

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 30, le temps de vie des porteurs de charges est inversement proportionnel à la densité de dislocations dans les systèmes à base de Si, Ge, GaAs et GaP [Mataré, 1971].

Notamment l'influence des dislocations sur le temps de vie des porteurs de charges dans les semiconducteurs silicium et germanium a été étudiée dans [Kurtz, 1956]. Les « etch pits » révélés à la surface de ces cristaux sont soit uniformément répartis, soit agrégés pour former des joints de faibles angles. Le temps de vie des porteurs minoritaires a été calculé à partir de l'analyse de la décroissance de la photoconductivité des détecteurs à base de Si et de Ge. Les données expérimentales montrent que les dislocations coins augmentent le taux de recombinaison des électrons et des trous dans ces cristaux tel que la durée de vie diminue de 700 μs pour une densité de $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ jusqu'à 10 μs pour une densité de 10^7 cm^{-2} . Les dislocations peuvent aider à la recombinaison de différente façon : par le décalage des positions des bandes de valence et de conduction au niveau du défaut, par la ségrégation d'impuretés à leur voisinage et par l'introduction de liaisons covalentes insaturées le long de la ligne de dislocation.

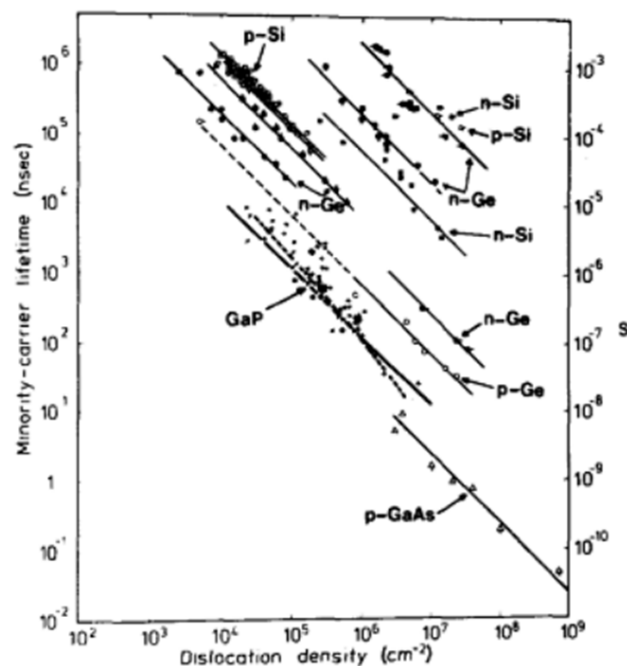


Figure 30. *Temps de vie des porteurs de charges minoritaires en fonction de la densité de dislocations pour des systèmes de Si, Ge, GaAs et GaP.*

Finalement, cette étude bibliographique montre que les dislocations et les sous-joints et joints de grain agissent comme des centres recombinants non radiatifs, ce qui entraîne une diminution

de la durée de vie des porteurs de charges. Ces défauts induisent également une augmentation du courant de fuite.

2.3. Les dislocations dans le CdTe

Actuellement le germanium et le silicium sont les seuls cristaux que nous savons faire croître sans dislocation ; dans le cas des composés comme le CdTe la situation est plus compliquée. En effet, au cours d'une déformation plastique, les dislocations s'y forment facilement à cause des défauts ponctuels intrinsèques fréquents dans ce matériau, de sa faible énergie de faute d'empilement (elle est de $10 \cdot 10^{-7} \text{ J.cm}^{-2}$ pour le CdTe contre $100 \cdot 10^{-7} \text{ J.cm}^{-2}$ pour le silicium) et de sa faible valeur CRSS (Critical-Resolved Shear Stress : la contrainte nécessaire pour passer d'une déformation élastique à une déformation inélastique) qui est de 0.2 MPa pour le CdTe contre 10 MPa pour le silicium. Ces trois caractéristiques facilitent la mobilité et la multiplication des dislocations [Rudolph, 1, 2010]. Les caractéristiques cristallographiques des dislocations dans le CdTe sont généralisables aux autres cristaux possédant une structure cristallographique de type zinc blende.

2.3.1. Description cristallographique

De manière générale dans la maille cubique face centrée, les plans de faible énergie de faute d'empilement dans lesquels les dislocations vont avoir tendance à se former, sont les plans les plus compacts de la maille, donc les plans $\{111\}$ [Hirth, 1982, p 272].

Dans le tellure de cadmium, les dislocations sont de deux natures différentes à cause de la polarité du cristal évoquée dans la partie 2.1. Il y a les dislocations de type cadmium (la dislocation est formée par une ligne de liaisons pendantes issues d'atomes de cadmium), également appelées dislocations négatives ou alpha et les dislocations de type tellure, également appelées dislocations positives ou beta (cf. Figure 31).

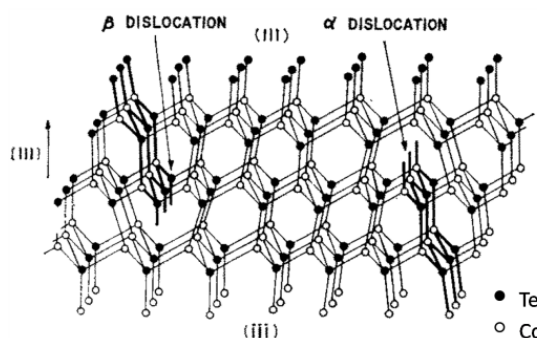
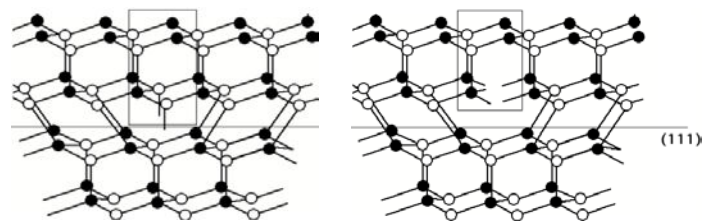


Figure 31. *Modèle atomique des dislocations cadmium (α) et tellure (β) [Inoue, 1962].*

Dans les deux cas, ces dislocations sont majoritairement de type 60° , c'est-à-dire que le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation forment un angle de 60° . Le vecteur de Burgers est de type



que dans le cas où l'atome bouge vers la position (b) puis (c). La Figure 33 (c) suivante présente la projection normale au plan (111) de la maille cubique face centrée et les directions des vecteurs de Burgers des dislocations parfaites et imparfaites dans cette maille.

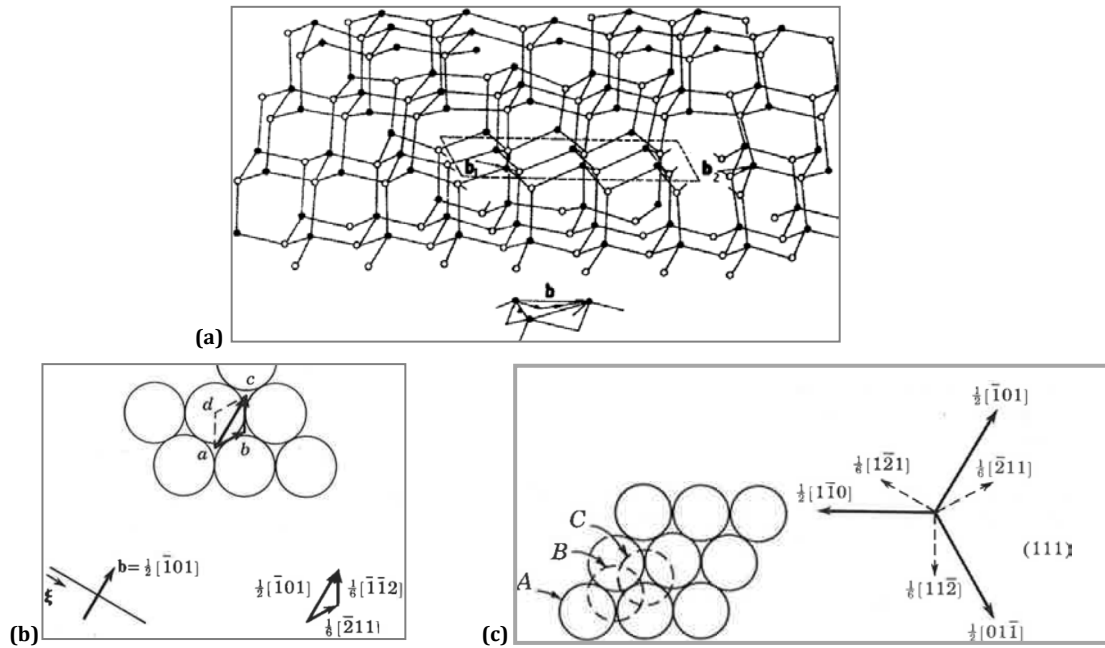


Figure 33. (a) Schéma d'une dislocation « 60° » dans la maille diamant dissociée en deux dislocation partielles Shockley : « 30° type » et « 90° type » [Figielski, 1982]. (b) Modèle boule montrant les directions d'une dislocation parfaite

1984] Une étude de H. Boyeens et J.H. Basson a permis de déterminer théoriquement la répartition de la charge, induite par l'effet piézoélectrique, autour d'une dislocation, cette forme est présentée sur la Figure 34 (b). Ils ont montré que l'influence du champ piézoélectrique induit par une dislocation sur les porteurs de charge est significative pour les cristaux de CdTe, qui contiennent un grand nombre de dislocations. Ainsi le défaut va interagir fortement avec les charges présentes à une distance inférieure à cinq fois le rayon du cœur de la dislocation. Les charges sont piégées de manière préférentielle en fonction de leur signe et de celui de la dislocation.

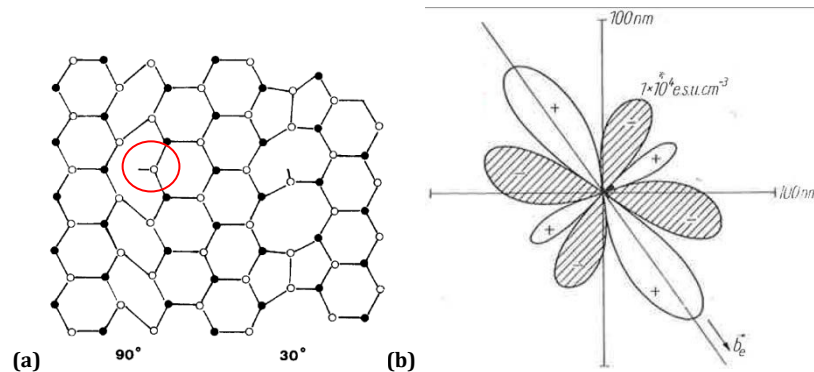


Figure 34. (a) Projection dans le plan {111} de la reconstruction des liaisons pour une dislocation 60° dissociée. Sur le schéma chacune des dislocations possède un soliton [Louchet, 1987]. (b) Densité de charges autour d'une dislocation type 60° dans le semi-conducteur CdTe. Le signe du lobe correspond à la charge induite par l'effet piézoélectrique [Boyeens, 1984].

2.3.3. Dynamique et arrangement des dislocations dans le volume

Les dislocations ont tendance à s'auto-organiser spatialement afin de relaxer les contraintes élastiques et donc de minimiser l'énergie du cristal. Dans l'étude de la dynamique des dislocations, il existe deux types de dislocation : les mobiles et les immobiles. Les dislocations immobiles, ainsi que d'autres défauts tels que les inclusions, constituent des obstacles aux mouvements des dislocations mobiles.

Les interactions entre dislocations existantes sont actionnées par la recherche d'un écrantage mutuel de leur champ énergétique individuel : deux dislocations proches se voient l'une l'autre par l'intermédiaire de leur champ de contrainte, et elles vont chercher à se compenser. Deux dislocations coin parallèles de vecteur de Burgers de direction opposée vont avoir tendance à se rapprocher et soit à créer un dipôle, si elles ne sont pas dans le même plan de glissement, soit à s'annihiler si elles sont dans le même plan de glissement comme nous pouvons le voir sur la Figure 35 (a). D'autre part, deux dislocations coin parallèles, situées dans des plans de glissement différents, possédant un vecteur de Burgers de même sens, vont se rapprocher et s'aligner comme sur la Figure 35 (b). En interagissant ensemble, les dislocations sont moins

influencées par les contraintes extérieures. Finalement l'arrangement du réseau en sous-joint de grains est dissipatif et l'énergie globale du réseau est abaissée [Zeng, 2009]. L'énergie d'une dislocation liée dans un sous-joint de grain stable est 4 fois plus faible que l'énergie d'une dislocation unique [Rudolph, 1, 2010].

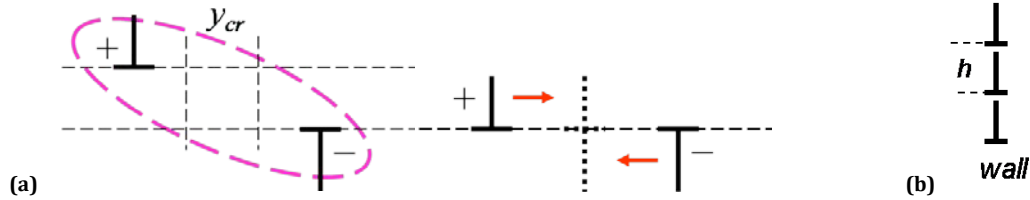


Figure 35. *Mécanisme d'interaction entre deux dislocations (a) de vecteurs opposés (b) de même vecteur de Burgers [Rudolph, 2012].*

Au cours de la relaxation plastique, les dislocations mobiles se réarrangent de deux manières : la structuration cellulaire donnant lieu à un arrangement ressemblant à un nid d'abeille (c'est le phénomène de polygonisation) ou le regroupement permettant la création de microstructures à 2 dimensions telles que des murs ou des nœuds de dislocations.

Suivant la température de croissance utilisée (à basse température, pour la méthode THM par exemple, ou à haute température pour la méthode Bridgman verticale), les modes d'arrangement lors de la dynamique des dislocations ne sont pas les mêmes. La limite entre les dites « hautes températures » et les « basses températures » est fixée comme étant à un facteur 0.8 de la température du point de fusion du cristal considéré [Rudolph, 2012].

2.3.3.1. Mouvements à basse température

A basse température, la dynamique des dislocations est dominée par le glissement simple des dislocations dans des plans préférentiels appelés plans de glissement. L'intersection de ces plans avec les surfaces est appelée bande de glissement. Les glissements se font dans la direction du vecteur de Burgers pour les dislocations coin, dans une direction perpendiculaire pour les dislocations vis et avec un angle pour les dislocations 30° et 60° .

La force de frottement du réseau qui s'oppose au glissement des dislocations est appelée force de Peierls. Elle est faible dans les plans $\{111\}$ de la structure cubique face centrée (cfc) car ce sont les plans les plus compacts de cette maille cristalline. Les plans de glissement sont donc les 4 plans de la famille $\{111\}$ et le déplacement d'une dislocation se fait selon les directions les plus compactes de ces plans : $\langle 110 \rangle$. La structure cfc possède 3 directions par plans et 4 plans de glissement par direction, ce qui crée donc 12 systèmes de glissement notés $\langle 110 \rangle \{111\}$ [Hurle, 2004] comme présentés sur le modèle Figure 36 (a). Ce système de glissement est conventionnellement représenté par un tétraèdre comme le montre la Figure 36 (b). Les faces

du tétraèdre dessinées en bleue sont les plans possibles de glissement et les arêtes correspondent aux directions de glissement dans la maille cfc [Chu, 2011].

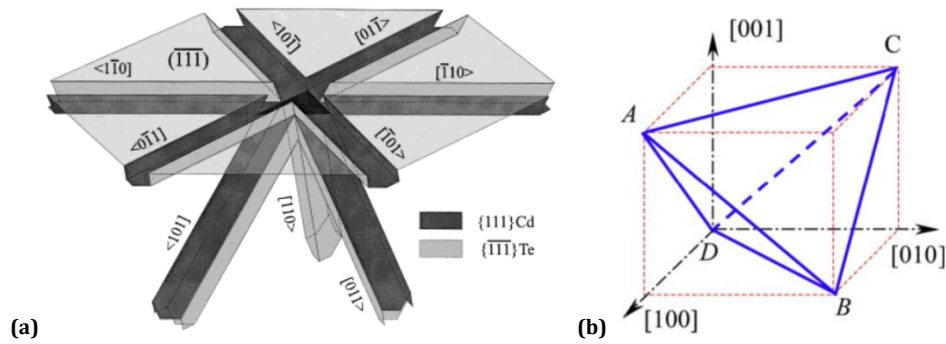
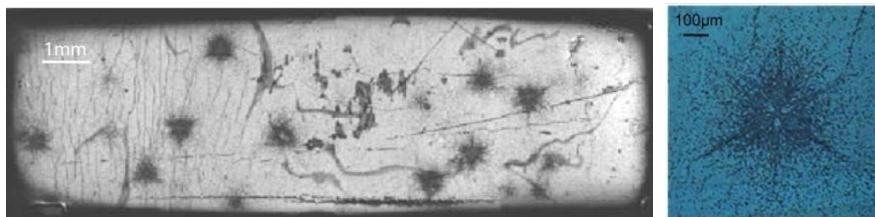


Figure 36. (a) Modèle en 3 dimensions du système de glissement [Schreiber, 1999]. (b) Les faces du tétraèdre dessinées en bleue sont les plans possibles de glissement et les arêtes correspondent aux directions de glissement dans la maille cfc [Chu, 2011].

Les sous-joints de grains formés par des dislocations de vecteur de Burgers de norme b sont désorientés d'un angle θ donné en radian par l'équation 3, où h est l'espacement entre deux dislocations.

équation 3. $\theta =$



2.3.3.2. Mouvements à haute température

D'autres mécanismes sont activés à plus haute température : les glissements déviés (« cross slip » en anglais) pour les dislocations vis qui peuvent alors passer d'un plan de glissement à l'autre et la montée des dislocations coins (« Climb » en anglais), la dislocation se déplace alors perpendiculairement au plan de glissement pour franchir un obstacle : ces mouvements sont reliés à la présence de défauts ponctuels dans le cristal et donc à l'écart de stœchiométrie. Ces mécanismes permettent aux dislocations de sortir de leur plan de glissement et donc de s'arranger en trois dimensions dans la maille du cristal.

Rudolph [**Rudolph, 2005**] décrit notamment que l'arrangement des dislocations, lors de la relaxation du cristal après l'application de contraintes internes ou externes, se fait sous la forme de cellules par polygonisation dans le CdTe Vertical Bridgman. Ces cellules mesurent en moyenne entre 100 et 200 μm de diamètre comme l'illustre la Figure 38 (d), mais leur taille diminue avec l'augmentation de la densité de dislocations. Leur paroi est fine, formée par des murs de dislocations d'une seule colonne de dislocations et à l'intérieur les cellules contiennent de nombreuses dislocations isolées. Les dislocations qui forment ces sous-joints sont toutes parallèles entre elles et possèdent le même vecteur de Burgers pour la plupart. La formation des cellules est donc une combinaison de glissements, glissements déviés et montées des dislocations. Ces arrangements de dislocations peuvent être observés dans d'autres cristaux de structures cristallographiques similaires comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 38. Par exemple, dans le cas du GaAs les parois des cellules sont larges et floues, formées de plusieurs dislocations emmêlées entre elles comme sur la Figure 38 (c).

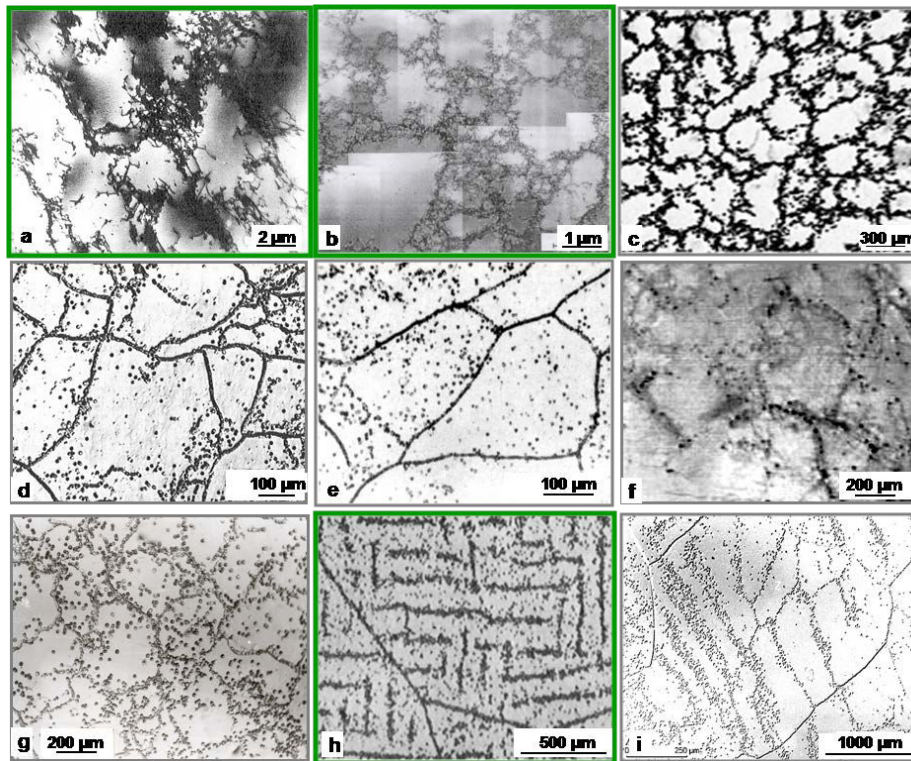


Figure 38. *Arrangement des dislocations formées dans un cristal : (a) Mo 12% déformé à 493 K, (b) Cu-Mn déformé à 68.2 MPa, (c) GaAs (technique de croissance LEC), (d) CdTe (technique de croissance Vertical Bridgman (VB)), (e) PbTe (technique de croissance VB), (f) SiC technique de croissance sublimation, (g) Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te (technique de croissance VB), (h) NaCl déformé par une contrainte de 150 MPa, (i) CaF₂ (technique de croissance Czochralski) [Rudolph, 2005].*

2.3.4. Création et multiplication des dislocations

La partie suivante est une synthèse des publications écrites par Peter Rudolph, étayée par sa présentation et des échanges d'informations lors de sa venue à Grenoble en novembre 2012 dans le cadre de la thèse [Hurle, 2004], [Rudolph, 2003], [Rudolph, 2005], [Rudolph, 2007], [Rudolph, 2010], [Rudolph, 2012].

Théoriquement, une contrainte très élevée est nécessaire pour la génération de dislocations dans un cristal parfait : entre 10^{-2} G et 10^{-1} G, où G, le module de cisaillement, est compris entre 10 et 50 GPa pour le CdTe. Une contrainte bien plus faible est requise pour le mouvement et la multiplication des dislocations : 0.2 MPa pour le CdTe. Cependant la génération de dislocations peut avoir lieu :

- par condensation de défauts ponctuels intrinsèques (lacunes et défauts interstitiels),
- sur une inclusion ou un précipité,
- à la surface du cristal en cas de fortes contraintes locales.

Quelque soit la technique de croissance utilisée, la densité et l'arrangement des dislocations sont principalement déterminés par la relaxation thermoplastique d'une contrainte induite

thermiquement lors de la croissance du cristal. Les contraintes thermomécaniques sont dues aux non-linéarités de la température, c'est-à-dire à la courbure du champ par rapport à une dépendance linéaire idéale possédant un gradient constant comme sur la Figure 39.

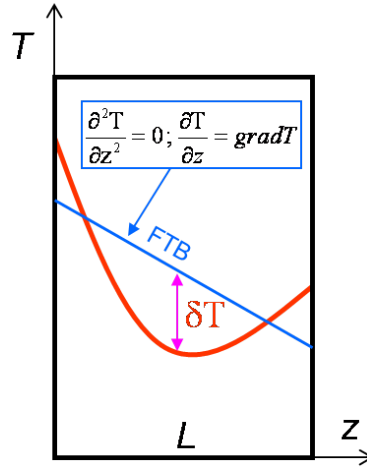


Figure 39. *Divergence de la courbure de l'isotherme par rapport à une dépendance linéaire idéale (la FTB « Free Temperature Bending ») [Rudolph, 2010].*

La déviation maximale à l'isotherme tolérée avant de passer au régime de déformation inélastique, et donc à la multiplication du nombre de dislocations, est inférieure à 1 K pour le CdTe. Cette valeur est calculée à l'aide de la formule : $\sigma = \alpha_T E L^2 (\partial^2 T / \partial z^2) \approx \alpha_T E \delta T_{\max}$, où E est le module d'Young du CdTe qui est de 17×10^4 MPa, L est une longueur caractéristique (par exemple le diamètre du cristal), α_T son coefficient de dilatation thermique est de $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, T est la température et δT_{\max} est la déviation maximale par rapport à l'isotherme, la valeur de σ choisie est celle du CRSS (Critical-Resolved Shear Stress).

Le mécanisme dominant de formation et de multiplication des dislocations est le glissement induit par cette contrainte. En effet, dans la structure zinc blende et pour un cristal cylindrique, les contraintes se relâchent par des glissements radiaux le long de la direction $\langle 110 \rangle$. La Figure 40, ci-dessous, présente une image d'un wafer de CdHgTe découpé à partir d'un lingot monocristallin obtenu par la technique de croissance THM.

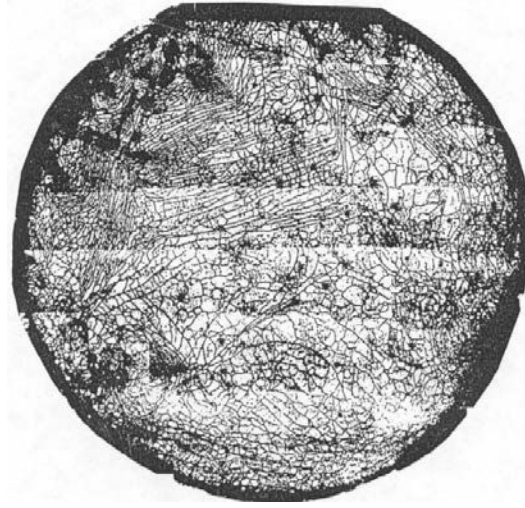


Figure 40. Réseau de dislocations révélées à la surface d'un monocristal de (Hg,Cd)Te et observé au microscope [Rudolph, 2012].

Nous pouvons observer que les dislocations, révélées chimiquement, sont arrangées en murs. De plus, ces sous-joints de grains semblent se propager dans des directions privilégiées car un certain nombre de murs sont parallèles entre eux. D'autre part la densité de dislocations n'est pas uniforme sur l'ensemble du wafer. Cette différence de répartition en fonction de la position sur le wafer a été modélisée comme présenté sur la Figure 41.

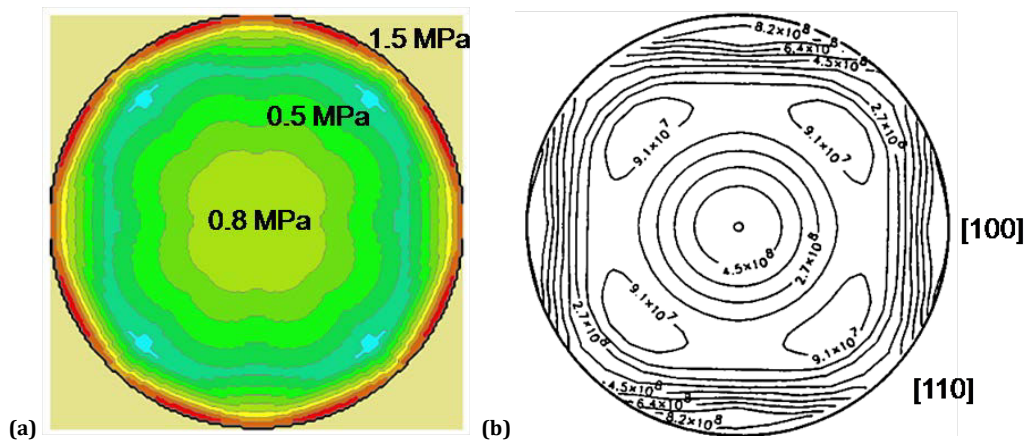


Figure 41. (a) Distribution radiale des contraintes dans un lingot au cours de la croissance. (b) Distribution radiale des densités de dislocations [Rudolph, 2012].

2.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire les caractéristiques cristallographiques des cristaux de CdTe que nous utiliserons pour répondre à la problématique de cette thèse. Nous avons présenté d'un point de vue théorique le procédé de croissance utilisé pour l'élaboration des

échantillons à étudier (THM). Cette méthode, employée par Acrorad, permet d'obtenir des échantillons épais, monocristallins, certifiés non maclés.

Nous avons également introduit les dislocations dans les cristaux en général puis de manière plus approfondie dans les cristaux de CdTe. Ces défauts étendus semblent être les défauts limitant les performances des détecteurs de rayons X développés pour des applications médicales.

Nous avons essayé de présenter de manière simple l'origine des dislocations lors de la croissance des cristaux et leur dynamique dans le matériau CdTe. Nous voulons en effet mieux comprendre leur répartition dans nos échantillons et l'influence de leur arrangement sur les comportements des détecteurs de rayons X. Dans ce but, nous avons également fait une étude bibliographique sur les effets électriques des dislocations dans les semi-conducteurs. Celle-ci nous permettra de mettre en place, dans les chapitres suivants, un modèle permettant d'expliquer l'influence des dislocations sur le transport des porteurs de charges dans nos capteurs.

Nous verrons au chapitre suivant les méthodes de caractérisation pour déterminer la répartition spatiale en surface et dans le volume de ces défauts.

2.5. Références

- [Asahi, 1996]** Asahi, T., et al., Growth and characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals by the vertical gradient freezing method, *Journal of Crystal Growth*, 1996, 161(1-4), p. 20-27.
- [Berding, 2009]** Berding, M. A., Theoretical calculation of point defect formation energies in CdTe, *Physics, Defects, Hetero- And Nano-Structures, Crystal Growth, Surfaces And Applications, part 1*, edited by R.Triboulet and P. Siffert, ELSEVIER, 2009, p. 263.
- [Booyens, 1984]** Booyens, H. and J.H. Basson, Piezoelectrically induced charge distributions around dislocations in CdTe and HgCdTe, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1984, 85(1), p. 243-248.
- [Burgers, 1939]** Burgers J. M., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1939, 42 (278-293).
- [Chu, 2011]** Chu, H.J., et al., Self-energy of elliptical dislocation loops in anisotropic crystals and its application for defect-free core/shell nanowires, *Acta Materialia*, 2011, 59(18), p. 7114-7124.
- [Durose, 2009]** Durose, K., Extended Defects in CdTe, CdTe And Related Compounds; *Physics, Defects, Hetero- And Nano-Structures, Crystal Growth, Surfaces And Applications, part 1*, edited by R.Triboulet and P. Siffert, ELSEVIER, 2009, p. 172-173.
- [Figielski, 1982]** Figielski, T., Formation of antisite defects by gliding dislocations in sphalerite-structure crystals, *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 1982, 29(4), p. 199-200.
- [Figielski, 2002]** Figielski, T., Dislocations as electrically active centres in semiconductors - Half a century from the discovery, *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, 14(48), p. 12665-12672.
- [Funaki, 2007]** M. Funaki, Y. Ando, R. Jinnai, A. Tachibana, and R. Ohno, Development of CdTe detectors in Acrorad, *International Workshop on Semiconductor PET*, 2007, unpublished.
- [Heggie, 1983]** Heggie, M.I. and R. Jones., Energy levels and properties of defects on reconstructed dislocations in silicon, *Journal de Physique (Paris), Colloque*, 1983, 44(C4), p. C4-43 - C4-47.
- [Hirth, 1982]** Hirth, J.P., Lothe, J., *Theory of Dislocations*, edited by Krieger, 1982.
- [Höschl, 1998]** Höschl, P., Yu. M. Ivanov, Belas, E., Franc, J., Grill R., Hlidek, D., Moravec, P., Zvara, M., Sitter, H., Toth, A., Electrical and luminescence properties of (CdZn)Te single crystals prepared by the vertical gradient freezing method, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 184-185, p. 1039-1043.
- [Hurle, 2004]** Hurle, D.T.J. and P. Rudolph, A brief history of defect formation, segregation, faceting, and twinning in melt-grown semiconductors, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 264(4), p. 550-564.

- [Inoue, 1962]** Inoue, M., I. Teramoto, and S. Takayanagi, Etch pits and polarity in CdTe crystals, *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(8), p. 2578-2582.
- [List, 1993]** List, R.S., Electrical effects of dislocations and other crystallographic defects in Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te n-on-p photodiodes, *Journal of Electronic Materials*, 1993, 22(8), p. 1017-1025.
- [Louchet, 1987]** Louchet, F., Thibault-Desseaux, J., Dislocation cores in semiconductors. From the « shuffle or glide » dispute to the « glide and shuffle » partnership, *Revue de Physique Appliquée*, 1987, 22(4), p. 207-219.
- [Kröger, 1955]** Kröger, F. A., et De Nobel, D., Preparation and Electrical Properties of CdTe Single Crystals, *Journal of Electronics and Control*, 1955, 1(2), p. 190-202.
- [Kurtz, 1956]** Kurtz, A.D., Kulin, S.A. and Averbach, B.L., Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors, *Physical Review*, 1956, 101(4), p. 1285-1291.
- [Mahajan, 2000]** Mahajan, S., Defects in semiconductors and their effects on devices, *Acta Materialia*, 2000, 48(1), p. 137-149.
- [Mataré, 1971]** Mataré, H.F., Chap. 1 The Effect of Crystal Defects on Optoelectronic Devices, *Defect electronics in semiconductors*, John Wiley & Sons Inc, 1971.
- [Müller, 2007]** Müller, J., Cours de « cristallographie et diffraction des rayons X », Manuel ENSPG 1^{ère} année.
- [Pelliciari, 2005]** Pelliciari, B., et al., A new growth method for CdTe: A breakthrough towards large areas, *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(1-2), p. 99-105.
- [Prasad, 2006]** Prasad, R., Models Of Dislocations For Classroom, *Journal of Materials Education*, 2003, 25(4-6), p. 113 - 118.
- [Rabier, 2008]** Rabier, J., Cours sur la « Mobilité des dislocations et plasticité : spécificité des semi-conducteur », 2008.
- [Rudolph, 1995]** Rudolph, P., Engel, A., Schentke, I., Grochocki, A., Distribution and genesis of inclusions in CdTe and (Cd,Zn)Te single crystals grown by the Bridgman method and by the travelling heater method, *Journal of Crystal Growth*, 1995, 147(3-4), p. 297-304.
- [Rudolph, 2003]** Rudolph, P., Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals - A review, *Crystal Research and Technology*, 2003, 38(7-8), p. 542-554.
- [Rudolph, 2005]** Rudolph, P., Dislocation cell structures in melt-grown semiconductor compound crystals, *Crystal Research and Technology*, 2005, 40(1-2), p. 7-20.
- [Rudolph, 2007]** Rudolph, P., Fundamentals of defects in crystals, in *AIP Conference Proceedings*, 2007, 916, p. 69-92.
- [Rudolph, 1, 2010]** Rudolph, P., Chap. 6. Defect Formation During Crystal Growth from the Melt, *Springer Handbook of Crystal Growth*, 1st Edition, Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., Dudley, M., 2010.

- [Rudolph, 2010]** Rudolph, P., Tutorial Lecture on « Fundamentals and methodology of II-VI (CdTe, CdZnTe) crystal growth », *Leibniz Institute for Crystal Growth in Berlin*, 2010.
- [Rudolph, 2012]** Rudolph, P., Tutorial Lecture on « Selected fundamentals of dislocation dynamics applying to crystal growth of (CdZn)Te », *CEA-LETI in Grenoble*, 2012.
- [Saucedo, 2008]** Saucedo, E., Rudolph, P., Dieguez, E., Modified Bridgman growth of CdTe crystals, *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(7-9), p. 2067-2071.
- [Scheel, 2003]** Scheel, H. J., and Fukuda, T., *Crystal Growth Technology*, John Wiley & Sons Inc, 2003, p. 376.
- [Schreiber, 1999]** Schreiber, J., et al., Recognition and distribution of A(g) and B(g) dislocations in indentation deformation zones on {111} and {110} surfaces of CdTe, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1999, 171(1), p. 89-97.
- [Shiraki, 2010]** H. Shiraki, M. Funaki, Y. Ando, S. Kominami, K. Amemiya, and R. Ohno, Improvement of the productivity in the THM growth of CdTe single crystal as nuclear radiation detector, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, 57(1 PART 2), p. 395-399.
- [Siegelin, 2005]** Siegelin, F. and Stuffer, A., Dislocation related leakage in advanced CMOS devices, *Conference Proceedings from the International Symposium for Testing and Failure Analysis*, 2005, p. 59-63.
- [Szeles, 1998]** Szeles, C. and Driver, M.C., Growth and properties of semi-insulating CdZnTe for radiation detector applications, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 1998, 3446.
- [Szeles, 2001]** Szeles, C., et al., Advances in the crystal growth of semi-insulating CdZnTe for radiation detector applications, *IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference*, 2001, 4, p. 2424 - 2428.
- [Triboulet, 1973]** Triboulet R. and Marfaing Y., Growth of High Purity CdTe Single Crystals by Vertical Zone Melting, *Journal of The Electrochemical Society*, 1973, 120(9), p. 1260-1265.
- [Verger, 1992]** Thèse de Verger, L., Etude et caractérisation du tellure de cadmium par photoconductivité en vue de son application à la détection de rayonnement X, 1992.
- [Weertman, 1970]** Weertman, J et Julia R., *Théorie élémentaire des dislocations*, edited by Masson, 1970, p. 16.
- [Yang, 2009]** Yang, G., et al., Internal electric field investigations of a cadmium zinc telluride detector using synchrotron x-ray mapping and pockels effect measurements, *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(8), p. 1563-1567.
- [Zeng, 2009]** Zeng, D., et al., Transmission electron microscopy observations of twin boundaries and sub-boundary networks in bulk CdZnTe crystals, *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(19), p. 4414-4417.

Chapitre 3. Méthodes de caractérisation pertinentes pour le système de détection

3.1.	OBSERVATION DES DEFAUTS CRISTALLINS.....	68
3.1.1.	<i>Les méthodes de révélation et de caractérisation des dislocations.....</i>	<i>68</i>
3.1.1.1.	Méthodes chimiques	68
-	La solution « Everson »	69
-	La solution Nakagawa.....	69
-	Morphologie des « etch pits »	69
3.1.1.2.	Microscopie électronique à balayage.....	70
3.1.1.3.	La topographie par faisceau blanc en transmission	71
	Principe de la mesure	71
	Contraste des dislocations.....	72
3.1.2.	<i>Observations des inclusions de tellure - Transmission infrarouge.....</i>	<i>74</i>
3.2.	SPECTROSCOPIE DES NIVEAUX PIEGES.....	74
3.2.1.	<i>Principes de la spectroscopie optique à basse température.....</i>	<i>75</i>
3.2.1.1.	Mesure de cathodoluminescence	76
3.2.1.2.	Mesure de photoluminescence.....	76
3.2.2.	<i>Les différents processus de recombinaisons radiatives</i>	<i>77</i>
3.2.3.	<i>Indexation des raies sur un spectre de luminescence.....</i>	<i>78</i>
3.2.3.1.	La position en énergie d'une raie	78
3.2.3.2.	La variation de l'intensité de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation.....	80
3.2.3.3.	Les répliques phonons	81
3.3.	CARACTERISATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT DES CHARGES DU CdTe EN IBIC.....	82
3.3.1.	<i>Interaction proton-matière</i>	<i>82</i>
3.3.2.	<i>Principe de la mesure des propriétés de transport dans le matériau</i>	<i>83</i>
3.4.	CARACTERISATION DE LA CHIMIE DE SURFACE PAR TOF-SIMS	85
3.4.1.	<i>Principe de la mesure.....</i>	<i>85</i>
3.4.2.	<i>Exemple d'application.....</i>	<i>86</i>
3.5.	CONCLUSION	87
3.6.	REFERENCES.....	88

Pour comprendre les phénomènes limitant les performances des détecteurs à base de CdTe:Cl, et pour expliquer les non-uniformités de leurs réponses, il est nécessaire de caractériser finement les défauts du matériau.

Dans ce but, nous avons choisi des techniques de caractérisation adaptées pour le CdTe :Cl et privilégions les méthodes permettant de faire des cartographies afin de les corrélérer aux cartographies de courant de fuite et de photocourant présentées à la partie : 1.2.2.

Dans un premier temps, nous présentons les techniques de caractérisation des défauts cristallins susceptibles d'être à l'origine de la baisse des performances des détecteurs de rayons X : les dislocations et les inclusions de tellure.

Nous décrivons ensuite des techniques de spectroscopie optique permettant de déterminer les spectres de niveaux pièges superficiels dans le gap. Nous énumérerons les principaux types de recombinaisons radiatives susceptibles d'apparaître dans les spectres de cathodoluminescence et de photoluminescence du CdTe :Cl et nous présenterons les méthodes pour indexer les raies de ces spectres.

Nous présenterons l'étude de la technique du courant induit par un faisceau d'ions qui permet d'évaluer les propriétés de transport des porteurs électrons et trous.

Nous terminons par les méthodes de caractérisation de la chimie de surface du CdTe.

3.1. Observation des défauts cristallins

Nous verrons dans cette première partie comment observer et caractériser les inclusions de tellure et les dislocations à la surface et dans le volume du CdTe.

3.1.1. Les méthodes de révélation et de caractérisation des dislocations

3.1.1.1. Méthodes chimiques

L'attaque chimique est une des méthodes de révélation des dislocations. En effet, l'énergie de contrainte autour de la dislocation entraîne une vitesse de gravure des atomes plus rapide au point d'émergence de la dislocation à la surface libre du CdTe par rapport à une zone où le cristal est parfait. La forme de la gravure, appelée « etch pit », est corrélée à l'orientation du cristal comme nous le verrons dans cette partie. Ces « etch pits » permettent de repérer les dislocations sortantes à la surface d'un cristal. La mise en évidence d'une dislocation individuelle a été

réalisée pour la première fois par F.L. Vogel sur du germanium en 1953 [**Vogel, 1953**], puis par W.C. Dasch sur du silicium en 1956 [**Dasch, 1956**].

Les figures d'attaques révélées peuvent ensuite être observées au microscope. Nous avons présenté des images acquises au microscope de surfaces de cristaux de Cd(Zn)Te attaquées chimiquement au chapitre 2 sur la Figure 37, la Figure 38 et la Figure 40.

Une étude bibliographique a été menée dans le but de trouver les solutions appropriées pour le tellurure de cadmium. Deux mélanges sont particulièrement intéressants pour des échantillons d'orientation principale $\langle 111 \rangle$: la solution Everson et la solution Nakagawa. La correspondance exacte entre un « etch pit » créé par une de ces deux solutions et une dislocation sortante au niveau de la surface gravée a été mise en évidence pour les cristaux de Cd(Zn)Te en 1995 par Everson [**Everson, 95**].

- *La solution « Everson »*

La solution d'attaque est obtenue avec 6 mL de HF, 24 mL de HNO_3 et 150 mL de $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ (acide lactique) et elle est efficace sur la face [

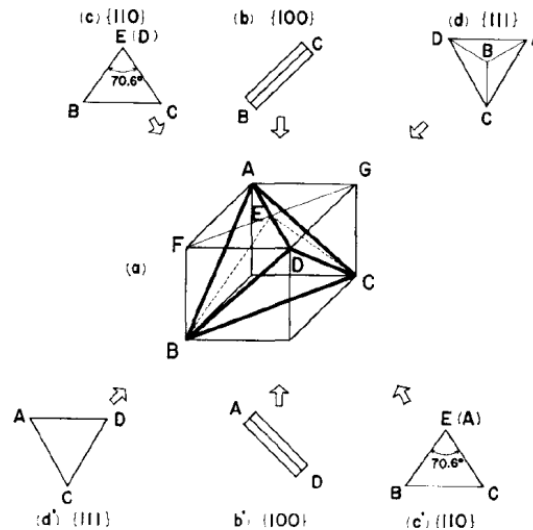


Figure 42. Schéma des configurations des « etch pits » en fonction de l'orientation du plan attaqué chimiquement [Inoue, 1962].

La forme des pyramides peut également varier en fonction de la direction de propagation de la dislocation dans le volume du cristal [Cui, 2011].

3.1.1.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de caractériser la topographie de la surface d'un échantillon. Ce type de microscope est également utilisé pour les mesures de spectroscopie optique comme nous le verrons en cathodoluminescence.

Un faisceau d'électrons à grande vitesse (accéléré par une tension de quelques dizaines de kilovolts) balaye la surface de l'échantillon. Lors du choc des électrons primaires avec la surface, ceux-ci cèdent une partie de leur énergie aux atomes de la surface. Lorsque cette énergie est suffisante pour arracher un ou plusieurs électrons des couches profondes, il y a ionisation par émission d'électrons secondaires. L'analyse de ces électrons secondaires permet d'obtenir une image topographique de la surface.

D'autre part, les lacunes électroniques créées entraînent des transitions radiatives dans les couches électroniques. L'émission de rayons X permet alors d'étudier la chimie de surface de l'échantillon par l'analyse dispersive en énergie (EDX - Energy Dispersive X-ray spectrometry).

Le microscope permet de travailler avec des grossissements allant de 20000 à 300 000 fois, ce qui permet une résolution spatiale située entre 0.4 et 20 nm.

Le microscope électronique à balayage peut être utile à la détermination de l'orientation des « etch pits » révélés à la surface de cristaux. Pour cela, il faut placer l'échantillon bien horizontalement afin que l'image MEB soit parallèle à la surface. Cui et al. [Cui, 2011] ont listé

six types d'« etch pits », présentés sur la Figure 43, révélés grâce à la solution Everson sur la face tellure d'un cristal de CdZnTe. Les différentes configurations des figures d'attaque correspondent à des orientations différentes des dislocations dans le volume du cristal comme nous le verrons au chapitre 4.

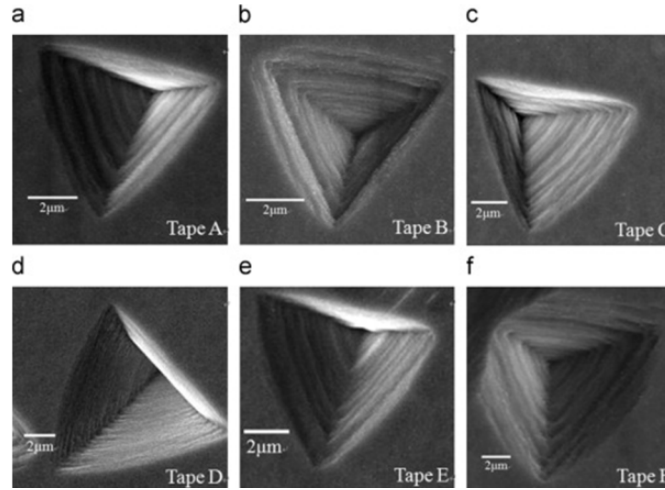


Figure 43. *Image MEB de six « etch pits » révélés sur la face tellure [Cui, 2011].*

3.1.1.3. La topographie par faisceau blanc en transmission

Principe de la mesure

La topographie consiste à irradier un échantillon avec un faisceau blanc de rayons X. Les longueurs d'onde des rayons X utilisés [10^{-11} ; 10^{-8}] m, étant de l'ordre de grandeur de la distance interatomique (~ 6.5 Å pour le CdTe), le faisceau est diffracté par le réseau cristallin dans une direction particulière donnée par la loi de Bragg présentée dans l'équation 4.

$$\text{équation 4.} \quad 2d_{hkl}\sin\theta=\lambda.$$

Dans cette loi, (hkl) est l'indice du plan diffractant dans la direction θ , d_{hkl} est la distance entre deux plans diffractants, et λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

Chaque longueur d'onde va rencontrer la famille de plans qui lui correspond pour diffracter dans différentes directions : ainsi plusieurs taches de diffraction apparaissent, elles sont appelées topographes ou spots de Laue. Des changements locaux dans l'orientation et la taille de la maille cristalline donnent lieu à des différences locales de direction de diffraction du faisceau et donc à des différences d'intensité sur les taches [Raghothamachar, 2006]. La Figure 44 présente un schéma du dispositif expérimental mis en place pour réaliser une topographie avec un faisceau blanc synchrotron.

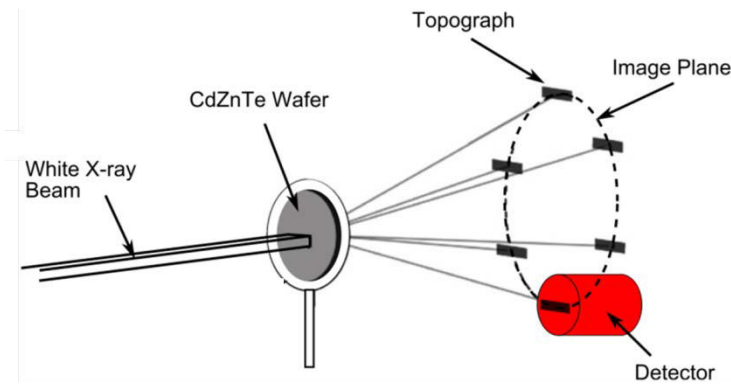


Figure 44. *Schéma du dispositif expérimental à mettre en place pour réaliser une topographie avec un faisceau blanc synchrotron. Pour un cristal parfait, les topographes sont de la même taille que le faisceau incident [Egan, 2012].*

Contraste des dislocations

Nous avons vu à la partie 2.3.4 que les dislocations sont créées au cours de la croissance du cristal pour relâcher les contraintes thermomécaniques. Cependant, à la fin de la croissance, ces défauts restent présents dans le cristal ; ainsi, à faible distance autour des dislocations ou des sous-joints de grains, la maille cristalline est légèrement désorientée.

Le faisceau de rayons X est alors diffracté selon la théorie cinématique. Cette théorie est celle du cristal idéalement imparfait : dans les régions déformées, les rayons X rencontrent rarement les conditions de Bragg pour diffracter, ainsi l'intensité du flux de photons qui arrive sur le film radiographique est grande. Au contraire, les régions du cristal sans défaut diffractent selon la théorie dynamique (cristal idéalement parfait) : les rayons X rencontrent souvent les conditions de Bragg pour diffracter, le nombre de photons sur le film radiographique est donc plus faible [Palosz, 1997].

Un autre phénomène physique peut entrer en jeu dans le contraste obtenu pour ces défauts étendus dans une topographie. En effet, les sous-joints de grain, entraînant une désorientation de la maille, peuvent apparaître en blanc sur l'acquisition du fait que le faisceau est diffracté loin du capteur [Egan, 2012].

Ces différences de comportement entre le cristal parfait et déformé rendent visibles les champs de contraintes associés aux dislocations uniques et aux murs de dislocations (ou sous-joints de grain) : soit dans le volume du cristal quand la technique est utilisée en mode transmission, soit à la surface de l'échantillon quand la topographie est réalisée en réflexion (le faisceau pénètre alors sur quelques dizaines de micromètres [Marchini, 2010]). Cette technique est donc couramment utilisée par les laboratoires travaillant sur la caractérisation de ce type de défauts.

La Figure 45 permet d'illustrer différents contrastes possibles pour les images des sous-joints de grain présents dans les cristaux de Cd(Zn)Te sur une topographie. Les trois types d'images ont

été réalisés grâce à un faisceau blanc synchrotron. Sur la Figure 45 (a), réalisée au laboratoire national de Brookhaven, des fissures et des murs de dislocations sont visibles [Bolotnikov, 2009]. Sur la Figure 45 (b), la lettre **G** désigne l'emplacement des grains d'orientations cristallographiques différentes dont la condition de diffraction se situe ailleurs que sur le plan du film, **H** indique la présence de sous-joints de grains [Marchini, 2010]. La Figure 45 (c) permet d'observer la répartition des défauts et distorsions à la surface du cristal (1^{ère} image), tandis que la topographie en transmission permet de voir comment ces défauts se propagent dans le volume du substrat (2^{ème} image) [Carini, 2006].

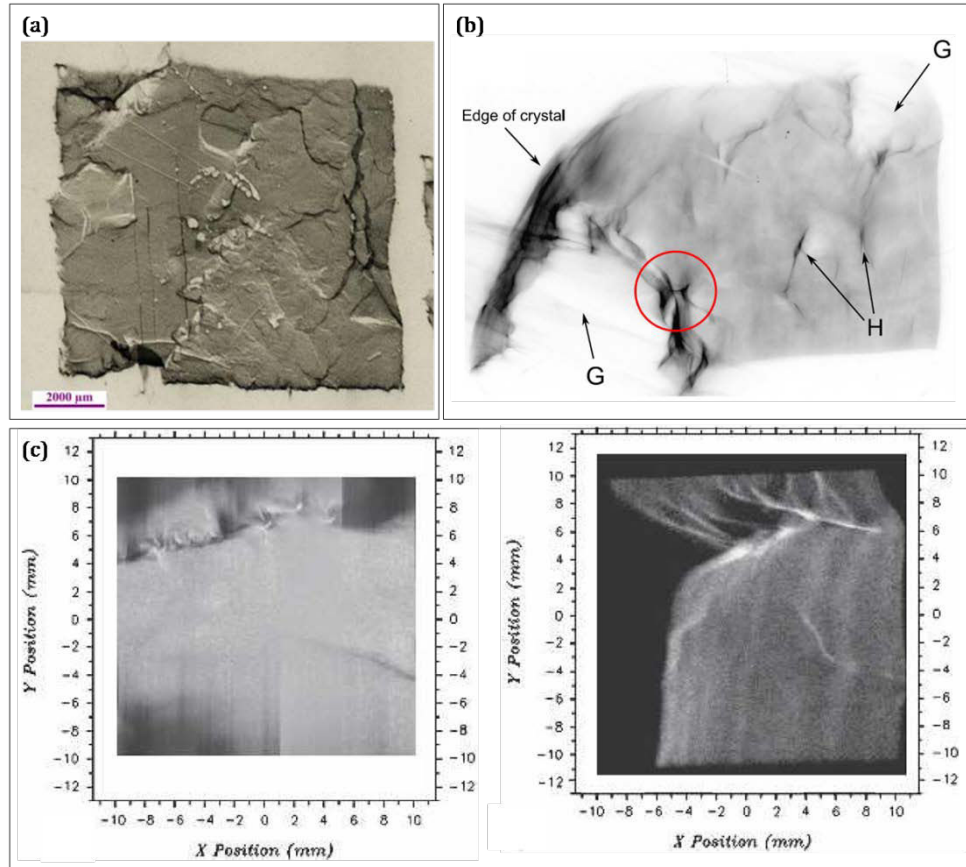


Figure 45. (a) Topographie aux énergies comprises entre 4 et 50 keV d'un échantillon de CdZnTe(VB) de 2 mm d'épaisseur (croissance: low pressure Bridgman technique) [Egan, 2012]. (b) Topographie en transmission à haute énergie (≥ 50 keV) d'un échantillon de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (produit avec la technique de croissance MTPVT: Multi-Tube Physical Vapour Transport) [Marchini, 2010]. (c) Topographies réalisées sur du CZT de 1 mm d'épaisseur, la première image est en réflexion (énergie comprise entre 6 et 50 keV), la deuxième en transmission (énergie comprise entre 50 et 200 keV) [Carini, 2006].

3.1.2. Observations des inclusions de tellure - Transmission infrarouge

Les inclusions de tellure piègent les porteurs de charges. Il est donc important de pouvoir les observer et les compter afin de déterminer la qualité d'un échantillon avant hybridation sur un circuit de lecture.

L'imagerie infrarouge est une technique efficace pour détecter ces défauts. Ils sont effectivement opaques à ces longueurs d'onde, tandis que le CdTe est transparent aux longueurs d'onde au dessus de 850 nm grâce à son gap de 1.47 eV à température ambiante. Les inclusions sont de taille micrométrique et sont donc facilement observables, par opposition aux précipités invisibles en microscopie optique car de taille nanométrique.

Une étude sur la caractérisation des inclusions de tellure dans du CdTe (THM), produit par Eurorad, a montré une répartition uniforme dans le volume, comme le montre la Figure 46 (a) [Raulo, 2011]. Nous pouvons faire la même observation pour le CdTe(THM) produit par Acrorad sur la Figure 46 (b), bien que ce ne soit pas souligné dans la publication [Shiraki, 2009].

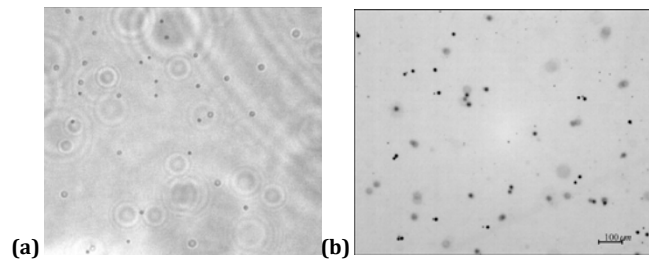


Figure 46. (a) Image en transmission infrarouge de wafer de CdTe (THM) Eurorad [Raulo, 2011] (b) Image de la répartition des inclusions de tellure dans un cristal de CdTe (THM) Acrorad de 100 mm de diamètre [Shiraki, 2009].

3.2. Spectroscopie des niveaux pièges

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'étude des niveaux pièges dans le gap du CdTe : la spectroscopie transitoire des niveaux profonds (DLTS), l'étude du courant transitoire photo-induit dans le cristal (PICTS), l'étude du courant limité par la charge d'espace (SCLC), ou encore les mesures de spectroscopie optique de photoluminescence et de cathodoluminescence.

La DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), qui permet notamment l'identification des énergies d'activation des niveaux profonds dans le gap [Gul, 2011]. La PICTS (Photo-Induced Current Transient Spectroscopy) est l'étude du courant transitoire photo-induit dans le cristal. Elle permet de calculer les énergies d'activation, les sections efficaces, et d'accéder aux

paramètres des niveaux profonds en énergie dans les matériaux de haute résistivité [Castaldini, 1996]. Tandis que la SCLC (Space Charge Limited Current) est une méthode appropriée au milieu de la bande interdite c'est-à-dire aux énergies comprises entre 0.1 et 0.7 eV [Ayoub, 2002].

Nous avons donc choisi d'effectuer des mesures de cathodoluminescence sur nos échantillons de CdTe, afin d'étudier les propriétés de luminescence des dislocations grâce à la réalisation de cartographies résolues spatialement. Puis avec des mesures de photoluminescence, plus résolue en énergie, nous identifierons précisément les niveaux énergétiques présents dans le gap du semi-conducteur.

Nous présentons dans cette partie le principe de la spectroscopie à basse température, les différents processus de recombinaisons radiatives possibles, et l'indexation des raies sur un spectre de luminescence.

3.2.1. Principes de la spectroscopie optique à basse température

L'échantillon est refroidi avec de l'azote ou de l'hélium liquide. Il est ensuite excité par un faisceau de photons d'énergie supérieure au gap du semi-conducteur ou avec un faisceau d'électrons. Une partie du faisceau est réfléchi sur la surface, tandis que l'autre partie est absorbée. L'énergie absorbée permet le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et les porteurs les moins énergétiques atteignent des niveaux pièges situés dans le gap. Il se forme alors une paire électron-trou formée d'un électron excité et d'un trou laissé par cet électron dans la bande de valence. En se désexcitant, ils se recombinent en émettant des photons de longueurs d'ondes caractéristiques des niveaux énergétiques superficiels, si la recombinaison est radiative.

Le spectre d'émission des transitions radiatives est enregistré et son analyse permet d'identifier les niveaux d'énergie correspondants à des impuretés ou des défauts présents dans le semi-conducteur. En effet, la position d'une raie d'émission dans le spectre obtenu est caractéristique d'un niveau piège. L'intensité du pic est quant à elle reliée à la concentration du défaut correspondant.

L'étude se fait généralement à basse température (4 à 77 K) pour geler les porteurs car, à température ambiante, les défauts sont majoritairement ionisés et ne peuvent pas donner lieu à un spectre.

3.2.1.1. Mesure de cathodoluminescence

La cathodoluminescence est une technique de caractérisation réalisée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB). Le faisceau d'excitation est donc un faisceau d'électrons monocinétiques accélérés par une tension de l'ordre d'une dizaine de kilovolts. Cette technique présente l'avantage d'obtenir des cartographies résolues spatialement. En effet, le balayage automatique du faisceau d'électrons dans le MEB permet d'acquérir la répartition spatiale des recombinaisons à l'échelle micrométrique. Cependant, le champ de vue du MEB est petit ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$), il faut donc bien repérer la zone à étudier.

Les dislocations apparaissent comme des points sur l'image de cathodoluminescence ou sous forme de ligne suivant leur arrangement [Klimkiewicz, 1983]. D'après [Schreiber, 1999], il existe deux types de contraste suivant la nature de la dislocation considérée. Les dislocations de type tellure agissent comme des centres de recombinaisons radiatifs et apparaissent donc en clair grâce à la luminescence créée. Tandis que les dislocations de type cadmium sont des centres de recombinaisons non-radiatifs comme le montre la Figure 47.

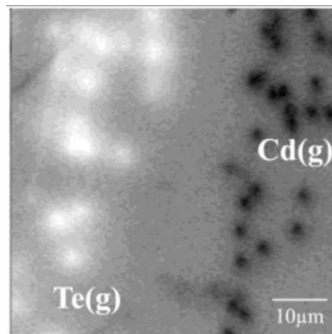


Figure 47. *Micrographie de cathodoluminescence réalisé à 72 K avec dislocations de type cadmium et de type tellure [Schreiber, 1999].*

Cette technique permet donc d'étudier la répartition spatiale des défauts et d'accéder au spectre des niveaux pièges correspondant à l'image obtenue.

3.2.1.2. Mesure de photoluminescence

Pour cette technique, l'échantillon est éclairé avec un faisceau monochromatique de photons. La longueur d'onde de ces photons est telle que leur énergie,

3.2.2. Les différents processus de recombinaisons radiatives

Il existe plusieurs transitions optiques radiatives possibles à basse température comme présentées sur le schéma de la Figure 48. Dans ce schéma, E_{gap} représente l'énergie du gap à la température de la mesure, elle vaut 1.606 eV à 4 K [Mollwo, 1982].

Au dessus de 1.56 eV [Consonni, 1, 2009], ont lieu les transitions de type excitonique présentées sur le schéma de la Figure 48.

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure à l'énergie du gap est absorbé, il transmet son énergie à un électron présent dans la bande de valence et lui permet de passer dans la bande de conduction. L'électron laisse un état vacant dans la bande de valence assimilé à un trou et sa charge électrique négative est en interaction coulombienne attractive avec le trou. Cet état lié, appelé exciton, noté X, possède une énergie légèrement inférieure à l'énergie du gap tel que $E_X = E_{\text{gap}} - E_{\text{liaison}}$. E_{liaison} est l'énergie de liaison de l'exciton, elle vaut 10.6 meV dans le cas du CdTe [Johnson, 1967].

L'exciton peut se lier à une impureté donneuse, il y a alors apparition d'une transition notée (D^0X) (cf. Figure 48). Si il est lié à une impureté acceptrice, la transition est notée (A^0X) (cf. Figure 48). Son énergie sera alors inférieure à celle de l'exciton libre, $E_X = E_{\text{gap}} - E_{\text{liaison}} - E_{\text{loc}}$ où E_{loc} est l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté.

En dessous de 1.56 eV [Consonni, 1, 2009], les transitions notées (eA^0) et (D^0h) se font entre un électron libre de la bande de conduction et un niveau accepteur ou entre un trou libre de la bande de valence et un niveau donneur du gap.

Il existe également des transitions entre un électron d'un niveau donneur et un trou issu d'un niveau accepteur du gap, appelées recombinaisons de paires et notées DAP.

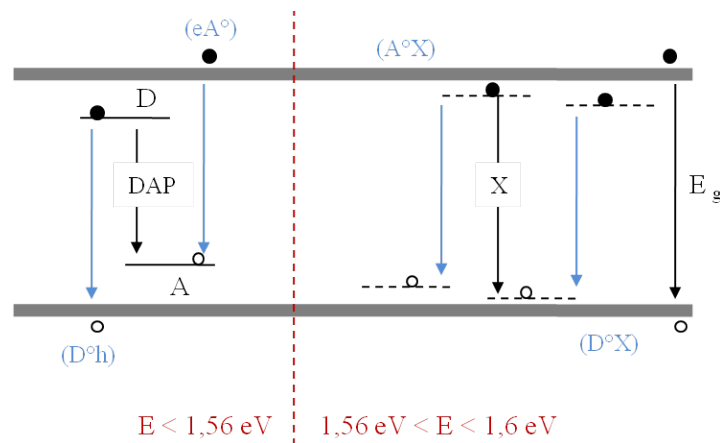


Figure 48. Ensemble des processus de recombinaisons radiatives dans un semi-conducteur.

3.2.3. Indexation des raies sur un spectre de luminescence

3.2.3.1. La position en énergie d'une raie

Une méthode basique pour indexer les raies d'un spectre de photoluminescence est l'étude de la position en énergie et de la forme de chaque pic. En effet, la position en énergie des raies est caractéristique d'un défaut. De plus, une raie fine peut être associée à une recombinaison de nature excitonique et une raie plus large est associée à des transitions du type DAP ou $(e A^0)$ et $(D^0 h)$.

D'autre part, l'ensemble des recombinaisons radiatives décrites précédemment sont en général suivies par des répliques phonons. Elles proviennent du fait que l'énergie de recombinaison est en partie transmise au cristal. Les raies de luminescence observées sont alors plus faibles en énergie, la $k^{\text{ième}}$ réplique possède une énergie abaissée de k fois l'énergie du phonon. Dans le CdTe dopé au chlore, l'énergie du phonon est de 21.5 meV [Kunz, 1998].

Un spectre de photoluminescence typique du CdTe:Cl monocristallin est présenté sur la Figure 49. Dans ce spectre, nous remarquons que la raie de l'exciton libre notée (X) est de faible intensité, ses répliques phonon sont clairement visibles : ces raies sont larges et notées $X-k \cdot hv_{LO}$ et les raies $(A^0 X)$ et $(D^0 X)$ sont mélangées.

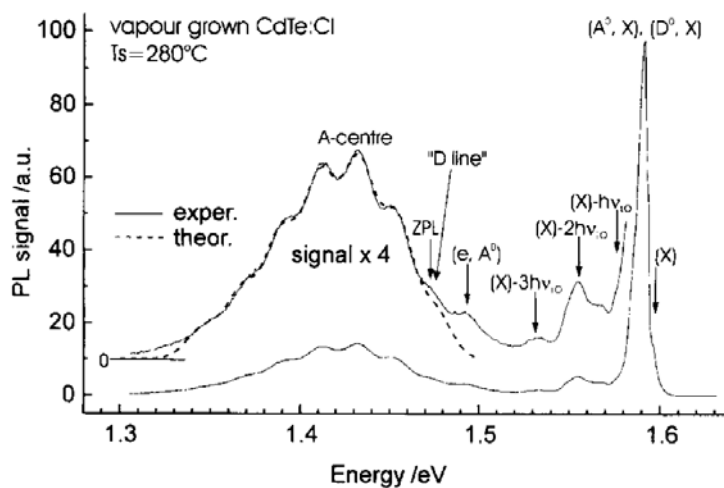


Figure 49. Spectre de photoluminescence typique du CdTe monocristallin dopé au chlore [Kunz, 1998].

De plus, le spectre de photoluminescence du CdTe :Cl monocristallin est souvent dominé par les recombinaisons radiatives du centre A impliquant le complexe $(V_{Cd}-Cl_{Te})$. Ce centre A contribue à la fois aux recombinaisons radiatives entre le complexe et l'exciton, notées $(A^0 X)_\gamma$ et situées à

1.586 eV, et aux transitions donneur-accepteur DAP_{γ} dont la raie principale est située à 1.478 eV [Hofmann, 1992]. Les recombinaisons de paires sont clairement identifiables sur le spectre de la Figure 49 : la raie principal est notée ZPL pour « Zero phonon Line » et elle est suivie de plusieurs répliques phonon.

Au vue du dopage au chlore, décrit dans la partie 2.1.3, les défauts et les complexes susceptibles d'être rencontrés dans notre matériau et leurs niveaux énergétiques associés sont résumés dans le Tableau 3.

Niveaux énergétiques (eV)	Défaut impliqué dans la transition	Types de transitions	Références
1.596	Exciton libre	X	[Consonni, 2006]
1.593	(Cl _{Te} X)	(D ⁰ X)	[Consonni, 2007]
1.592	(Cl _{Te} X)	(D ⁰ X) _{α}	[Shin, 1998]
1.590/1.591	(V _{Cd} -2Cl _{Te})	(A ⁰ X) _{β}	[Shin, 1998]
1.586	(V _{Cd} -Cl _{Te})	(A ⁰ X) _{γ}	[Shin, 1998]
1.557	(V _{Cd} -2Cl _{Te})	(e A ⁰) _{β}	[Consonni, 2006]
1.552	(V _{Cd} -2Cl _{Te})	DAP _{β}	[Consonni, 2006]
1.478	(V _{Cd} -Cl _{Te})	DAP _{γ}	[Hofmann, 1992]
1.474	Dislocations	Y luminescence	[Babentsov, 2010]

Tableau 3. Positions des niveaux énergétiques dans la bande énergétique.

L'influence des dislocations sur les spectres de luminescence dans le CdTe a été largement étudiée ces dernières années. En effet, la génération et le mouvement des dislocations induisent des changements importants dans le spectre de recombinaisons radiatives en photoluminescence.

Toutes les mesures présentées ci-dessous sont faites après indentation (induction de dislocations par contrainte dans un échantillon) du CdTe et jamais sur des dislocations natives. Notamment, Guergouri et al. [Guergouri, 2000] ont mis évidence sur les spectres de luminescence, après indentation sur les faces Te et Cd : a) un décalage en énergie du pic excitonique vers les hautes énergies d'environ 1 meV ; b) une diminution de l'intensité de la transition D⁰X ; c) l'apparition de nouvelles transitions de faible intensité et d'un pic de plus forte intensité à 1.563 eV ; d) l'apparition d'une transition à 1.474 eV.

D'autre part, Tarbaev et al. [Tarbaev, 2006] ont montré l'apparition de deux bandes de luminescence après indentation. La première, possédant une réplique phonon principale à 841 nm (1.480 eV), correspond aux niveaux énergétiques des dislocations Te(g) de type 60°. La

deuxième, centrée à 806 nm (1.538 eV), correspond aux niveaux énergétiques des dislocations Cd(g).

Babentsov et al. ont également étudié l'apparition d'une bande comprise entre 1.474 et 1.476 eV, appelée bande Y, après induction de dislocations par indentation d'un échantillon de CdTe [Babentsov, 1987].

Ils notent également l'apparition de 6 pics fins entre 1.46 et 1.54 eV [Babentsov, 2010]. La formation de dislocations et leur mouvement semblent augmenter l'intensité des niveaux profonds, et diminuer celles des pics excitoniques entre 1.55 et 1.6 eV d'un facteur 10. L'émission des centres A reste inchangée.

3.2.3.2. La variation de l'intensité de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation

Cette méthode d'indexation utilise le modèle développé par Schmidt et al. [Schmidt, 1992] : les variations de l'intensité maximale des raies de photoluminescence, I_{PL} , avec la puissance d'excitation du faisceau laser, L , suivent la loi donnée dans l'équation 5.

$$\text{équation 5.} \quad I_{PL} = L^k$$

Le tracé de $\log(I_{PL})$ en fonction de $\log(L)$ permet donc d'accéder au facteur k caractéristique de la nature de la recombinaison radiative impliquée. Les valeurs de k sont comprises entre 0 et 2. Elles sont inférieures à 1 dans le cas des transitions DAP ou de type $(e A^0)$ [Feng, 1986]. Elles varient autour de 1.2 pour les recombinaisons impliquant l'exciton libre, et entre 1.2 et 2 pour les transitions de type exciton lié : $(A^0 X)$ et $(D^0 X)$ [Schmidt, 1992].

Schmidt et al. [Schmidt, 1992] mettent en évidence des déviations à cette loi quand la puissance varie de plus de deux ordres de grandeur comme le montre le Tableau 4 : ils déterminent deux coefficients distincts entre les puissances élevées et les puissances faibles.

Reference	FE	$D^0 X$	$A^0 X$	hD^0	$e A^0$	$D^0 A^0$	Power range (W/cm ²)
This work	1.2	1.4	1.3		0.7		0.003–0.3
This work	1.0	1.1	1.1	0.7 (0.6)	0.6 (0.6)	(0.2)	0.3–6
Ref. 3.	1.25		1.25	1.03			10 ⁻³ –1
		(1.6)			(0.63)		
Ref. 2.	1.1	1.5	1.5, 1.7		1–1.1		
				(0.95)	(0.95–1.15)	(0.8–1.0)	
Ref. 4	1.3	1.4	1.4	(0.85)	(0.85)	0.76 ^a	0.4–10

Tableau 4. Les valeurs de k pour les raies de luminescence du CdTe ont été obtenues par ajustement des variations de l'intensité des pics en fonction de la puissance avec la loi de l'équation 5.

3.2.3.3. Les répliques phonons

L'étude de l'intensité des répliques phonons associées à une raie permet d'étudier le couplage du défaut mis en jeu avec le réseau cristallin. L'intensité du couplage peut être quantifiée par la constante de Huang-Rhys, notée S , qui représente l'interaction entre le phonon optique et le porteur de charge lié à l'impureté. Expérimentalement les intensités de la raie principale, I_0 , et des répliques suivent une distribution de Poisson, telle que la $n^{\text{ième}}$ réplique possède une intensité $I_{PL}(n)$ donnée par l'équation 6.

$$\text{équation 6.} \quad I_{PL}(n) = I_0 \times$$

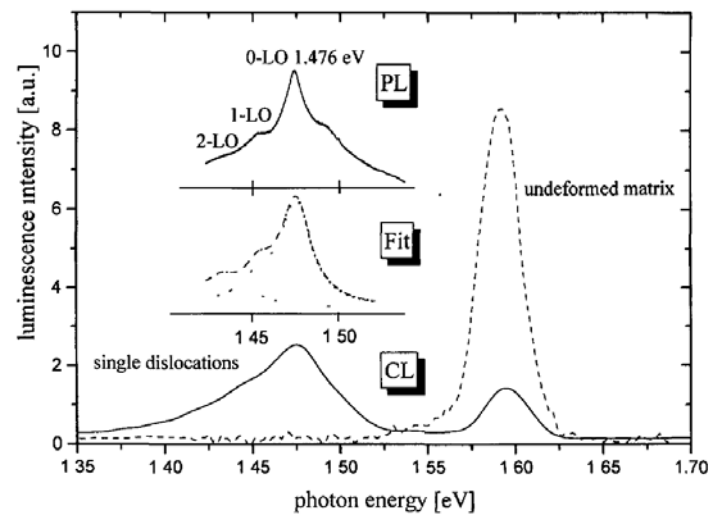


Figure 50. Spectres de micro-CL réalisés à 5 K sur la surface (

interaction, une petite partie de l'énergie cinétique perdue par les protons est transférée aux électrons qui laissent l'atome dans un état excité. Lors de la désexcitation de la matière, des photons de fluorescence sont émis : si suffisamment d'énergie est transféré à un électron, ce dernier quitte le cortège électronique de l'atome et forme une paire électron-ion.

Le profil des interactions des protons peut être déterminé dans le CdTe grâce à une simulation Monte-Carlo proposée par le logiciel SRIM [Biersack, 80]. Grâce à ce programme, nous pouvons notamment accéder à l'énergie déposée par unité de longueur par les protons. Le résultat de la simulation réalisée avec un million de protons de 4 MeV est présenté Figure 51.

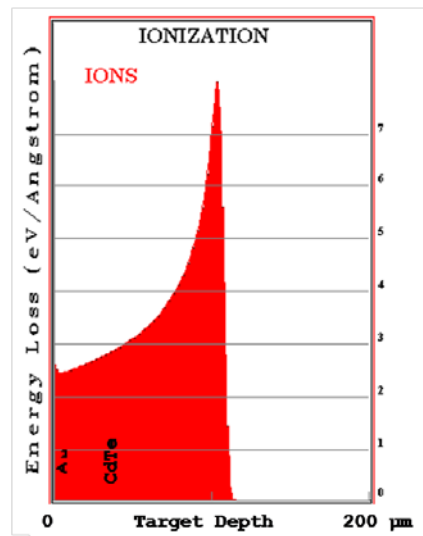


Figure 51. *Profil de dépôt d'énergie des protons dans le CdTe.*

Le graphique montre que la particule dépose son énergie tout au long de son parcours (ici sur 100 µm) jusqu'à ce qu'elle n'en ait plus assez pour continuer à avancer : elle s'arrête et dépose le reste de son énergie (pic de Bragg). Chaque proton génère donc des paires électrons-trous sur tout le trajet. Le nombre total de paires créées par un proton de 4 MeV correspond au rapport entre son énergie et l'énergie de création de paire du CdTe, ce qui représente 9×10^5 paires électrons-trous.

3.3.2. Principe de la mesure des propriétés de transport dans le matériau

Dans le cadre de la mesure IBIC, nous nous intéressons au nuage de charges créé par un seul proton à la fois. Les charges migrent sous l'influence du champ électrique E , considéré comme constant, appliqué aux bornes de l'échantillon et induisent un courant dont l'expression est donnée par l'équation 1.

Soit N le nombre de charges créées, soit $n(t)$ et $p(t)$ respectivement les nombres instantanés d'électrons et de trous présents dans le cristal, $n(t) = N.\exp(-t/\tau_e)$ et $p(t) = N.\exp(-t/\tau_p)$ en supposant le piégeage uniforme.

La charge induite sur une électrode est : $Q = \int Idt$.

Si le détecteur est irradié côté cathode, la profondeur maximale d'interaction des protons vaut Z . Si nous considérons que toutes les charges partent du point Z , les trous vont donc induire un courant sur une distance Z et les électrons sur une distance $d-Z$, où d est l'épaisseur du détecteur.

Soit Q_0 est la charge initiale déposée, en effectuant le changement de variable suivant

en irradiant le détecteur par l'anode, nous ne considérerons que le courant induit par les trous, ce qui permettra de déterminer les propriétés de transport des trous.

3.4. Caractérisation de la chimie de surface par ToF-SIMS

La composition chimique d'une surface peut être investiguée par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) à temps de vol (ToF-SIMS) [Consonni, 2007], par l'analyse dispersive en énergie (EDX) [Bliss, 2007]. L'EDX est souvent utilisée pour la caractérisation des éléments lourds car les éléments légers, comme le chlore, vont émettre des photons de faible énergie qui sont absorbés par les autres atomes et la fenêtre en béryllium qui protège le détecteur.

Finalement, nous privilégions l'analyse par ToF-SIMS pour notre étude car elle permet de réaliser des cartographies et des déterminations simultanées de concentrations de plusieurs dopants.

3.4.1. Principe de la mesure

Cette analyse est réalisée grâce aux ions secondaires éjectés lors du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires. C'est une méthode d'analyse destructive.

La surface de l'échantillon à analyser est bombardée par un faisceau d'ions primaires de quelques dizaines de kilo-électronvolt. Ce bombardement entraîne la pulvérisation ionique de la surface et donc l'émission d'ions secondaires. Ces ions sont ensuite collectés par un spectromètre de masse qui les filtre en fonction du rapport entre leur masse moléculaire et leur charge.

Le choix de la nature chimique des ions du faisceau incident dépend de l'espèce dont nous voulons suivre l'évolution : le césium améliore le rendement en ions négatifs (Te^- majoritaire dans le cas du CdTe), tandis que l'oxygène permet de suivre le profil des espèces qui donnent naturellement des ions positifs (Cd^+ majoritaire dans le cas du CdTe).

La mesure du temps de vol de ces ions permet de séparer des ions secondaires d'énergie identique. En effet, des ions de masses moléculaires différentes se déplacent à des vitesses différentes.

Il est également possible de réaliser une cartographie quantitative de la concentration de dopant grâce à un système de balayage. La résolution spatiale est de l'ordre de 50 nm.

Pour déterminer la composition chimique en profondeur, un deuxième faisceau d'ions permet d'abraser progressivement la surface de l'échantillon. L'analyse des ions éjectés permet de suivre la composition du cristal en fonction de la profondeur avec une résolution inférieure au nanomètre.

La quantification exacte de ces signaux ioniques est possible grâce à des échantillons de référence contrôlés par une technique différente.

3.4.2. Exemple d'application

Cette méthode a notamment été utilisée par Consonni [Consonni, 2007] dans le but d'analyser la répartition des atomes de chlore autour des joints de grains d'un cristal de CdTe:Cl polycristallin. Cette expérience a mis en évidence la ségrégation des atomes de chlore autour des joints comme nous pouvons l'observer sur la Figure 52. Le profil du signal du chlore est 4 fois plus élevé au niveau d'un joint que par rapport à l'intérieur du joint [Consonni, 2009].

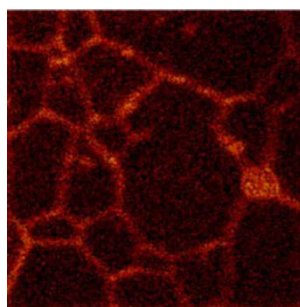


Figure 52. *Signal chlore acquis en ToF-SIMS sur une couche épaisse de CdTe:Cl polycristallin. Les dimensions de l'image sont de $45 \times 45 \mu\text{m}^2$ [Consonni, 2009].*

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques de caractérisation que nous appliquerons sur nos échantillons de CdTe:Cl. Le but de ces expériences est de mieux comprendre les phénomènes limitant les performances des détecteurs de rayons X développés au laboratoire. Nous avons choisi de privilégier dans le cadre de ces travaux des techniques permettant de réaliser des cartographies de nos échantillons. Les résultats obtenus seront ainsi comparables aux défauts de fonctionnement décrits au chapitre 1.

Grâce aux méthodes décrites dans ce chapitre, nous déterminerons la répartition spatiale des dislocations et des inclusions de tellure, tant en surface qu'en volume des cristaux.

Les méthodes d'attaques chimiques et de topographie sont complémentaires. Les « etch pits » permettent d'observer la répartition des dislocations uniques et des sous-joints de grain à la surface d'un cristal, tandis que la topographie permet de voir l'étendue des murs de dislocations dans le volume du cristal et leur champ de contrainte associé. Les analyses MEB nous permettront d'étudier la morphologie des « etch pits » obtenus par attaque chimique.

Les cartographies de la répartition des défauts cristallins seront ensuite comparées aux inhomogénéités de courant de fuite et de photocourant des détecteurs.

Nous réaliserons des analyses IBIC afin d'étudier les effets des défauts cristallins sur les propriétés de transport des porteurs de charges. Ces propriétés sont effectivement des caractéristiques importantes qui témoignent de la qualité du détecteur. De plus, des cartographies d'induction de charges permettront de faire le lien entre le piégeage des électrons, des trous, et la distribution des défauts.

Nous analyserons également la répartition des atomes de chlore par analyse de la chimie de surface en ToF-SIMS. En effet, nous avons vu au chapitre 2 que le sous-joint de grain est un cas particulier du joint de grain, nous voulons donc étudier si leur effet sur la ségrégation du chlore est similaire.

Nous réaliserons des spectres, résolus spatialement, des niveaux présents dans le gap par cathodoluminescence dans des zones avec dislocations, et sans dislocations, et par photoluminescence pour obtenir des spectres plus résolus en énergie. Ces mesures permettront de déterminer les niveaux énergétiques éventuellement associés à ces défauts dans nos échantillons.

3.6. Références

- [Ayoub, 2002]** Thèse de Ayoub, M., Étude des niveaux profonds dans les CdTe et CdZnTe par des méthodes électriques pour des applications biomédicales : Imagerie médicale X et γ , Université Louis Pasteur, 2002.
- [Babentsov, 1987]** Babentsov VN, Gorban' SI, Sal'kov EA, Tarbaev N, Low-temperature photoluminescence of cadmium telluride single crystals containing structure defects, *Sov. Phys. Semicond.*, 1987, 21, p. 1043-1045.
- [Babentsov, 2010]** Babentsov, V., et al., Photoluminescence and electric spectroscopy of dislocation-induced electronic levels in semi-insulated CdTe and CdZnTe, *Journal of Luminescence*, 2010, 130(8), p. 1425-1430.
- [Biersack, 1980]** Biersack, J.P. and L.G. Hagmark, A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets, *Nuclear Instruments and Methods*, 1980, 174(1-2), p. 257-269.
- [Bliss, 2007]** Bliss, M., et al., Pb quantification of CdZnTe microheterogeneities complimented by SEM, IR microscopy, EDX, and TOF-SIMS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2007, 579(1), p. 138-140.
- [Bolotnikov, 2009]** Bolotnikov, A.E., et al., Extended defects in CdZnTe radiation detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, 56(4), p. 1775-1783.
- [Carini, 2006]** Carini, G.A., et al., Material quality characterization of CdZnTe substrates for HgCdTe epitaxy, *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(6), p. 1495-1502.
- [Castaldini, 1996]** Castaldini, A., et al., Compensation and deep levels in II-VI compounds, *Materials Science and Engineering B*, 1996, 42(1-3), p. 302-305.
- [Cho, 2011]** Cho, H.Y., et al., Measurement of the drift mobilities and the mobility-lifetime products of charge carriers in a CdZnTe crystal by using a transient pulse technique, *Journal of Instrumentation*, 2011, 6(1).
- [Consonni, 2006]** Consonni, V., G. Feuillet, and S. Renet, Spectroscopic analysis of defects in chlorine doped polycrystalline CdTe, *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(5), Article number : 053502.
- [Consonni, 2007]** Consonni, V., et al., Effects of island coalescence on the compensation mechanisms in chlorine doped polycrystalline CdTe, *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(6), Article number : 063522.
- [Consonni, 2009]** Consonni, V., et al., Local redistribution of dopants and defects induced by annealing in polycrystalline compound semiconductors, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2009, 80(16), Article number : 165207.

[Consonni, 1, 2009] Consonni, V., Optical Properties of CdTe, CdTe And Related Compounds, *Physics, Defects, Hetero- And Nano-Structures, Crystal Growth, Surfaces And Applications, part 1*, edited by R.Triboulet and P. Siffert, ELSEVIER, 2009, p.172-173.

[Cui, 2011] Cui, X.P., et al., Characteristics of the dislocations in CdZnTe crystals revealed by etch pits, *Journal of Crystal Growth*, 2011, 321(1), p. 40-44.

[Dash, 1956] Dash, W.C., Copper precipitation on dislocations in silicon, *Journal of Applied Physics*, 1956, 27(10), p. 1193-1195.

[Egan, 2012] Egan, C.K., et al., Characterisation of vapour grown CdZnTe crystals using synchrotron X-ray topography, *Journal of Crystal Growth*, 2012, 343(1), p. 1-6.

[Everson, 1995] Everson, W.J., et al., Etch pit characterization of CdTe and CdZnTe substrates for use in mercury cadmium telluride epitaxy, *Journal of Electronic Materials*, 1995, 24(5), p. 505-510.

[Feng, 1986] Feng, Z.C., A. Mascarenhas, and W.J. Choyke, Low temperature photoluminescence spectra of (001) CdTe films grown by molecular beam epitaxy at different substrate temperatures, *Journal of Luminescence*, 1986, 35(6), p. 329-341.

[Guergouri, 2000] Guergouri, K., N. Brihi, and R. Triboulet, Study of the effect of dislocations introduced by indentation on Cd(1 1 1) and Te(

- [Mollwo, 1982]** Mollwo, E., *Physics of II–VI and I–VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, Landolt-Börnstein New Series, Group III, Vol. 17, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, 1982, p. 157.
- [Nakagawa, 1979]** Nakagawa, K., K. Maeda, and S. Takeuchi, Observation of dislocations in cadmium telluride by cathodoluminescence microscopy, *Applied Physics Letters*, 1979, 34(9), p. 574-575.
- [Palosz, 1997]** Palosz, W., et al., Characterization of cadmium-zinc telluride crystals grown by 'contactless' PVT using synchrotron white beam topography, *Journal of Crystal Growth*, 1997, 182(1-2), p. 37-44.
- [Raghothamachar, 2006]** Raghothamachar, B., Dhanaraj, G., Bai, J., and Dudley, M., Defect analysis in crystals using x-ray topography, *Microscopy Research and Technique*, 2006, 69(5), p. 343-358.
- [Raulo, 2011]** Raulo, A., et al., Te inclusions in large size CdTe THM crystals, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2011, p. 4514 - 4517.
- [Schmidt, 1992]** Schmidt, T., K. Lischka, and W. Zulehner, Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors, *Physical Review B*, 1992, 45(16), p. 8989-8994.
- [Schreiber, 1999]** Schreiber, J., et al., Recognition and distribution of A(g) and B(g) dislocations in indentation deformation zones on {111} and {110} surfaces of CdTe, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1999, 171(1), p. 89-97.
- [Sellin, 2007]** Sellin, P.J., et al., IBIC characterization of charge transport in CdTe:Cl, *Semiconductors*, 2007, 41(4), p. 395-401.
- [Shin, 1998]** Shin, H.Y. and C.Y. Sun, Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 186(3), p. 354-361.
- [Shiraki, 2009]** Shiraki, H., et al., THM growth and characterization of 100 mm diameter CdTe single crystals, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2009, 56(4), p. 1717-1723.
- [Soltani, 1995]** Soltani, M., et al., Photoluminescence of CdTe doped with arsenic and antimony acceptors, *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(9), p. 5626-5632.
- [Tarbaev, 2006]** Tarbaev, N.I. and G.A. Shepel'skii, Two series of "dislocation" photoluminescence bands in cadmium telluride crystals, *Semiconductors*, 2006, 40(10), p. 1145-1150.
- [Vogel, 1953]** Vogel, F.L., et al., Observations of dislocations in lineage boundaries in Germanium [6], *Physical Review*, 1953, 90(3), p. 489-490.

Chapitre 4. Répartition des défauts cristallins sur la surface et dans le volume de cristaux de CdTe

4.1.	REPARTITION DES DEFAUTS CRISTALLINS EN SURFACE DU CRISTAL	93
4.1.1.	<i>Répartition des dislocations sur la face tellure</i>	<i>94</i>
4.1.1.1.	Observation en microscopie électronique à balayage	94
4.1.1.2.	Observation au microscope optique.....	97
4.1.2.	<i>Répartition des dislocations sur la face cadmium</i>	<i>100</i>
4.2.	PROPAGATION DES DISLOCATIONS DANS LE VOLUME DU CdTe	102
4.2.1.	<i>Etude des propagations par gravures chimiques.....</i>	<i>102</i>
4.2.2.	<i>Désorientation des sous-joints de grains.....</i>	<i>108</i>
4.2.3.	<i>Topographie par diffraction en transmission au synchrotron.....</i>	<i>109</i>
4.2.3.1.	Dispositif expérimental.....	109
4.2.3.2.	Cartographie des murs dans le volume du CdTe.....	112
4.2.3.3.	Influence de l'étape d'hybridation sur la création de murs de dislocations	116
4.3.	REPARTITION DES INCLUSIONS DE TELLURE.....	117
4.4.	COMPARAISON DES REPARTITIONS DE DISLOCATIONS ENTRE DES CRISTAUX ISSUS DE DIFFERENTES METHODES DE CROISSANCE.....	118
4.4.1.	<i>Répartition des dislocations dans des cristaux produits en THM par différents fournisseurs.....</i>	<i>119</i>
4.4.2.	<i>Répartition des dislocations dans des cristaux produits à haute température.....</i>	<i>120</i>
4.5.	CONCLUSION	123
4.6.	REFERENCES.....	125

Ce chapitre a pour objectif de mieux comprendre quels sont les défauts cristallins pouvant être à l'origine des inhomogénéités de courant de fuite et de photocourant, présentées à la Figure 14 (au chapitre 1), dans nos détecteurs de rayons X. Pour cela, nous avons étudié la répartition des inclusions de tellure et des dislocations dans les cristaux composant nos prototypes.

Dans les trois premières parties, nous présentons la répartition des dislocations, des sous-joints de grains et des inclusions en surface et dans le volume de cristaux de CdTe :Cl (THM) produits par Acrorad. La répartition des dislocations en surface est obtenue par attaques chimiques Everson et Nakagawa. La propagation de ces défauts dans le volume des cristaux est investiguée par topographies réalisées en faisceau blanc, et par attaques chimiques et polissages successifs. Nous exposerons notamment les résultats obtenus pour l'échantillon I1, dont nous avons présenté les performances de fonctionnement au chapitre 1.

D'autre part, pour d'approfondir les spécificités et les originalités des cristaux de Cd(Zn)Te, nous avons réalisé des attaques chimiques sur des échantillons de CdTe et de CdZnTe produits par d'autres techniques de croissance et par d'autres fournisseurs. Nous avons également comparé la répartition des murs de dislocations entre différents échantillons issus de la méthode THM, mais produits par différents fournisseurs.

Nous expliquons l'ensemble des résultats observés dans ce chapitre grâce aux propriétés dynamiques, de formation et de propagation des dislocations exposées au chapitre 2.

Les connaissances cristallographiques acquises grâce à nos observations nous permettront, dans les chapitres suivants, d'identifier les défauts à l'origine des inhomogénéités de fonctionnement de nos capteurs et de mettre en place un modèle sur le principe de fonctionnement des défauts étendus dans le CdTe.

4.1. Répartition des défauts cristallins en surface du cristal

Nous avons introduit au chapitre 3 l'attaque chimique comme étant une technique efficace de révélation d'une dislocation unique sortante à la surface du cristal gravé. Nous présentons dans cette partie les gravures obtenues sur nos échantillons de CdTe:Cl produits par le fournisseur Acrorad et dont la méthode de croissance est : « travelling heater method » décrite au chapitre 2. L'analyse est approfondie sur l'échantillon I1 et les résultats obtenus sur d'autres cristaux sont ensuite brièvement exposés.

4.1.1. Répartition des dislocations sur la face tellure

L'échantillon I1 est attaqué par une solution Everson décrite dans la section 3.1.1.1. Cette technique étant utilisée par un autre laboratoire au CEA, le protocole expérimental est mis en place et le temps d'attaque optimal de 2 min 30 s est bien établi. Les dislocations sortantes sont ainsi révélées par la présence de figures d'attaque sur la surface tellure du cristal. Nous avons étudié leur répartition par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique.

4.1.1.1. Observation en microscopie électronique à balayage

Nous avons étudié en détails les figures d'attaque révélées sur la face tellure de nos échantillons de CdTe :Cl, grâce à un microscope électronique à balayage (en mode électrons secondaires, comme vu au chapitre 3). La Figure 53 ci-dessous présente une image et un agrandissement que nous avons acquis pendant l'expérience.

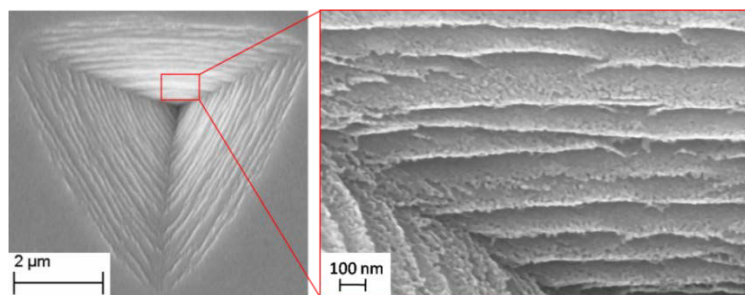


Figure 53. *Observation de la figure d'attaque obtenue avec la solution Everson sur la face tellure avec un microscope électronique à balayage.*

Nous observons que les figures d'attaque ont des formes régulières pyramidales en adéquation avec l'orientation $\langle 111 \rangle$ de ces cristaux de structure zinc blende comme nous le présentons sur la Figure 42 au chapitre 3. Les côtés des pyramides et leur centre, que nous appellerons pointe, sont clairement visibles.

D'après Cui [Cui, 2011], il existe quatre sortes d'etch pit différentes pouvant être révélées par la solution Everson sur la face tellure (111) du CdZnTe :

- 1/ des figures d'attaque en forme de pyramides triangulaires régulières,
- 2/ des figures d'attaque de forme triangulaire avec une extrémité plate,
- 3/ des figures d'attaque en forme de pyramides triangulaires irrégulières,
- 4/ des figures d'attaque en forme de comète.

Ces différentes formes, à l'exception de celle triangulaire avec une extrémité plate, sont issues de dislocations dans le matériau. De plus, selon Cui [Cui, 2011], il existe cinq types différents d'etch pit en forme de pyramide triangulaire correspondant à des directions de propagation différentes

des dislocations comme le montre la Figure 54. L'angle Φ de la ligne de dislocation avec la normale est déterminé par la relation $\tan(\Phi)=a/d$, où a est la distance entre le centre de la figure d'attaque et le centre d'une pyramide parfaite et d est la profondeur du « etch pit » [Amelinckx, 1956].

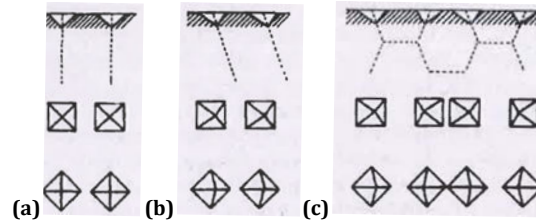


Figure 54. Schémas présentant la relation entre la forme d'un « etch pit » et l'orientation de la ligne de dislocation : (a) les dislocations sont parallèles et perpendiculaires à la surface, (b) les dislocations sont parallèles et obliques par rapport à la surface, (c) les dislocations forment un réseau hexagonal [Amelinckx, 1956].

Dans nos échantillons, nous avons observé trois des quatre formes listées ci-dessus, la première et la deuxième, sont présentées sur la Figure 55 (a), la troisième est présentée sur la Figure 55 (b). D'autre part, nous avons observé une cinquième forme, non-décrite à notre connaissance dans la littérature, et présentée sur la Figure 55 (c). Pour cette dernière figure, l'attaque chimique semble s'être faite en deux temps : elle aurait commencé dès le début du bain chimique, puis elle se serait arrêtée pour reprendre quelques secondes plus tard. Nous pensons qu'elle peut également être associée à une dislocation car la gravure reprend, comme si le défaut continuait à se propager dans le volume du cristal et dans la même direction, telle qu'au final la figure est similaire à une pyramide triangulaire irrégulière d'orientation différente que celle de la Figure 55 (b).

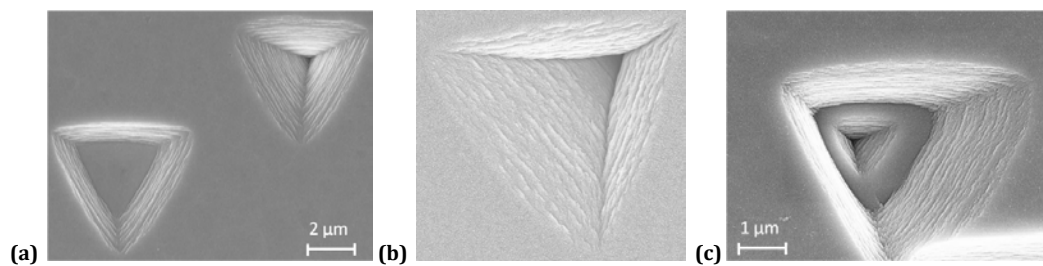


Figure 55. Différentes configurations de « etch pits » révélés par la solution Everson sur la face tellure (111) des échantillons CdTe :Cl : (a) en forme de pyramide triangulaire régulière en haut, et de forme triangulaire avec une extrémité plate en bas, (b) en forme de pyramide triangulaire irrégulière, (c) non-décrite à notre connaissance dans la littérature.

D'autre part, les observations faites au MEB nous amènent à penser que les figures d'attaque de forme triangulaire avec une extrémité plate peuvent également être associées à des dislocations dans le matériau. En effet, nous avons observé plusieurs murs de dislocations formés en partie par cette sorte de « etch pit » comme le montre la Figure 56.

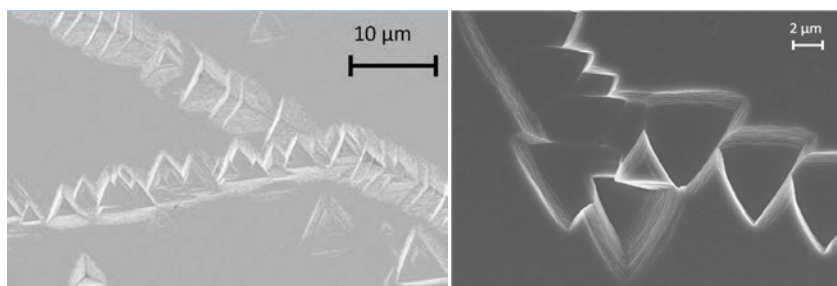


Figure 56. *Images réalisées au MEB d'arrangement en mur de « etch pits » avec une extrémité plate.*

La Figure 57 est un bestiaire des différentes orientations des pyramides que nous avons observé à la surface de nos échantillons. Les différentes positions de leur centre traduisent des directions d'expansion dans le volume différentes car la trace que laisse la pointe suit la ligne de dislocation durant l'attaque chimique. Ces « etch pits » sont donc issus de dislocations qui s'étendent dans le volume du matériau et qui n'ont pas toutes la même orientation. Nous vérifierons ce fait dans les parties suivantes.

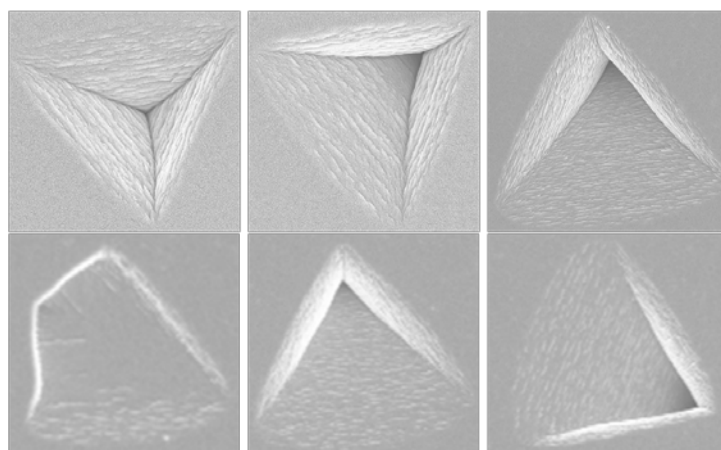


Figure 57. *Différentes figures d'attaque (par gravure Everson sur la face tellure) observées au MEB.*

Les indices de Miller du plan de propagation de la dislocation peuvent être déterminés en mesurant la direction que fait la pointe du « etch pit » avec le centre d'une pyramide parfaite désigné par le point rouge sur la Figure 58. Sur ce schéma, les deux triangles représentent les deux orientations possibles pour les « etch pits » car nous savons que les côtés des « etch pit » triangulaires sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ du cristal (cf. chapitre 3, Figure 42) et la flèche représente la direction $\langle -2-11 \rangle$.

La direction de propagation des différents « etch pits » n'a pas été déterminée exactement dans nos échantillons. Pour aller plus loin, il faudrait en effet orienter l'échantillon et calculer la profondeur d'une figure d'attaque, ce qui permet de déterminer l'indice de Miller adéquat dans

une direction donnée. Ceci n'a pas été réalisé dans le cadre de cette expérience qui consistait au départ simplement à observer les figures d'attaque.

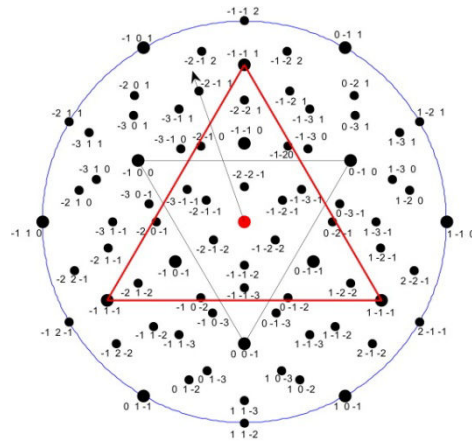


Figure 58. *Figure de pôle (*

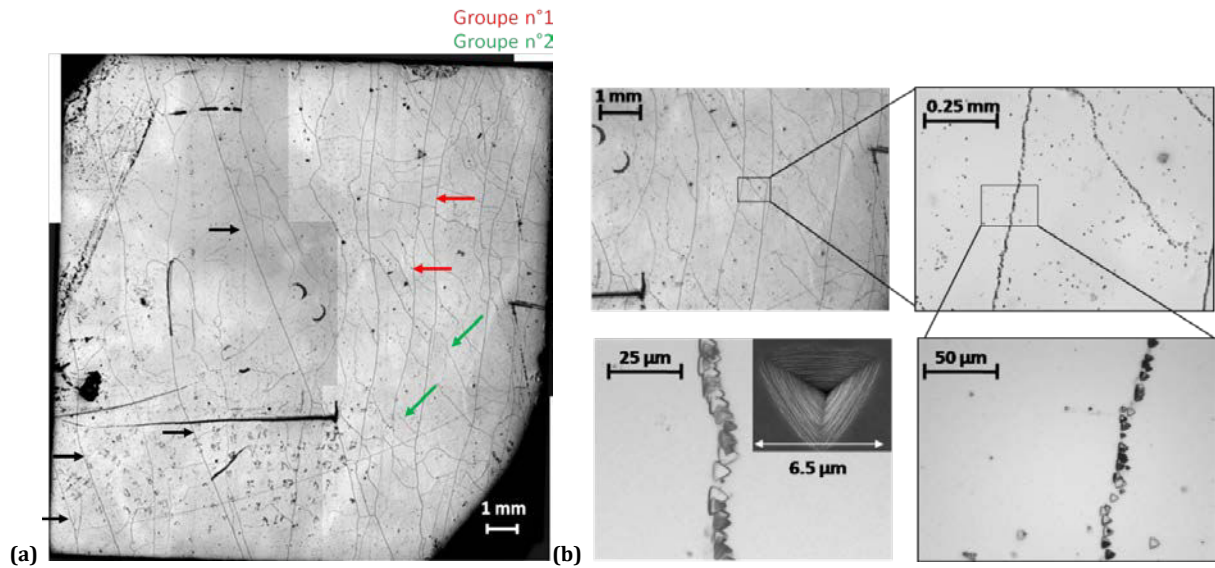


Figure 59. (a) Répartitions des « etch pits » sur la surface tellure de l'échantillon I1. (b) Observation des murs de dislocations sous différents grossissements grâce au microscope Olympus en mode réflexion. Dans l'acquisition avec le plus fort grossissement une image acquise avec un microscope électronique à balayage est insérée.

D'autre part, la Figure 59 (a) montre que la majorité de ces défauts est arrangée en murs de dislocations : chaque ligne est en fait une fine paroi formée par une unique colonne de dislocations alignées les unes à côté des autres. Cette description rejoint celle des sous-joints de grains dans le CdTe donné par [Rudolph, 2005]. Cet arrangement en mur concorde avec le fait que la technique utilisée pour la croissance de ce cristal (la méthode THM) est une technique dite à basse température. Au cours de la croissance du lingot, les dislocations ont donc seulement accès au mouvement de glissement dans les plans et dans les directions les plus compactes de la maille cristalline. Elles ne peuvent pas bouger en trois dimensions par glissements déviés ou montés. D'autre part, les dislocations s'alignent pour former des sous-joints afin de diminuer l'énergie globale du réseau [Rudolph, 1, 2010].

De plus, nous remarquons que la forme du réseau de dislocations est cohérente avec ce qui est observé dans la littérature pour les cristaux issus de la technique THM, comme la surface du wafer de CdHgTe (THM) présentée sur la Figure 40 au chapitre 2. Nous observons dans les deux cas des longs murs traversants et d'autres plus petits qui coupent les premiers pour former des sortes de cellules. Pour ces échantillons, les murs peuvent être regroupés en plusieurs groupes de murs parallèles entre eux et mettant ainsi en évidence des directions privilégiées sur la surface (111). Néanmoins, ces gravures montrent que les lignes de « etch pits » observées ne sont ni parfaitement rectilignes, ni seulement alignées dans les trois directions de type [110] du plan (111).

En effet, sur la Figure 59 (a), une majorité de dislocations forment des murs traversant toute la longueur du cristal et quasi-parallèles entre eux et avec le bord de l'échantillon comme le montre les flèches rouges à droite de la Figure 59 (a) ; nous regroupons ces murs sous le nom de « groupe de murs numéro 1 ». Le quasi-parallélisme de ces défauts indique qu'ils se propagent majoritairement dans une direction privilégiée (correspondante à la direction rouge de la Figure 62), certainement l'une des trois directions les plus compactes de la surface tellure (

Les observations réalisées avec ce microscope ont également révélé que certains groupements de « etch pits » forment des étoiles comme sur la Figure 60. En transmission infrarouge, une inclusion apparaît systématiquement au centre de ces amas. C'est probablement une inclusion de tellure car la croissance du cristal est faite en solvant riche tellure.

Cet arrangement en étoile peut être dû soit au relâchement des contraintes, induites par la présence de l'inclusion, dans les directions compactes de la maille cristalline, soit à l'arrêt des dislocations dans leur mouvement au cours de la croissance du cristal car cette inclusion représente un obstacle à leur glissement.

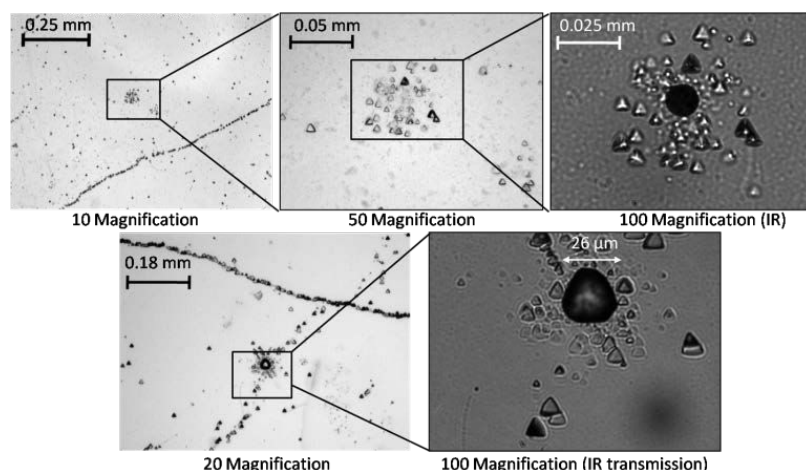


Figure 60. *Observation au microscope de regroupements de dislocations en forme d'étoile en réflexion puis en transmission infrarouge.*

4.1.2. Répartition des dislocations sur la face cadmium

Pour réaliser cette expérience, il a fallu d'abord tester plusieurs temps de gravure de la solution Nakagawa afin de trouver celui qui donne une figure d'attaque comparable à celle obtenue avec la solution Everson. Au vu des résultats présentés sur la Figure 61, le temps qui nous semble être le plus approprié, pour le dosage choisi, est 1 minute car les « etch pits » obtenus mesurent 17 μm de large en moyenne. Après 3 minutes de gravure, les pyramides se chevauchent toutes et rendent l'interprétation de la répartition des dislocations à la surface de l'échantillon difficile, tandis qu'après 30 secondes dans la solution elles n'ont pas toutes commencé à apparaître.

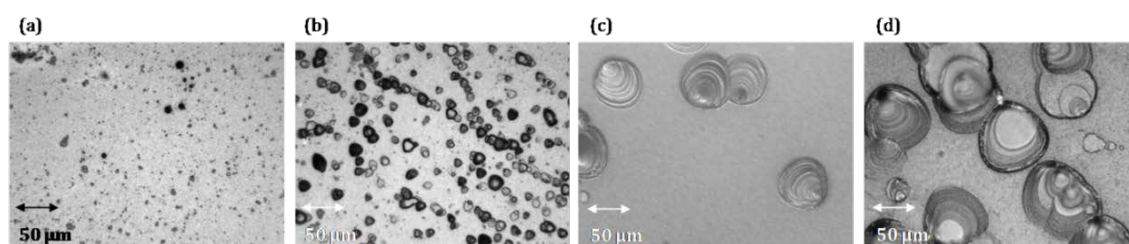


Figure 61. *Figures d'attaque révélées sur la face cadmium, observées avec un agrandissement d'un facteur 50, après (a) 30 s dans la solution de gravure, (b) 1 minute, (c) 2 minutes, (d) 3 minutes.*

La Figure 62 (a) est le résultat obtenu après attaque chimique durant une minute de l'échantillon I1 dans la solution Nakagawa. La taille de la figure d'attaque étant de $17\text{ }\mu\text{m}$, les défauts révélés sur cette face sont donc mieux contrastés par rapport à la face tellure, où ils mesuraient $7\text{ }\mu\text{m}$. D'autre part, la forme des « etch pits » est différente par rapport aux pyramides formées par la solution Everson. Ces différentes morphologies peuvent provenir des changements de polarité entre les deux surfaces attaquées ou de la composition de la solution de gravure : la solution Nakagawa est peut être moins sélective que la solution Everson.

Nous remarquons que sur la face cadmium les dislocations sont également arrangées en murs avec des directions privilégiées dans le plan (111). Nous observons aussi des défauts en forme d'étoile comme celui encadré sur la Figure 62 (a) dont un agrandissement est présenté sur la Figure 62 (b). L'angle entre deux branches de l'étoile est de 60° . La Figure 62 (c) est un agrandissement d'un mur de dislocations, nous remarquons que les murs sont beaucoup plus denses que sur la face tellure ce qui est dû au fait que la figure d'attaque est trois fois plus grande sur la face cadmium.

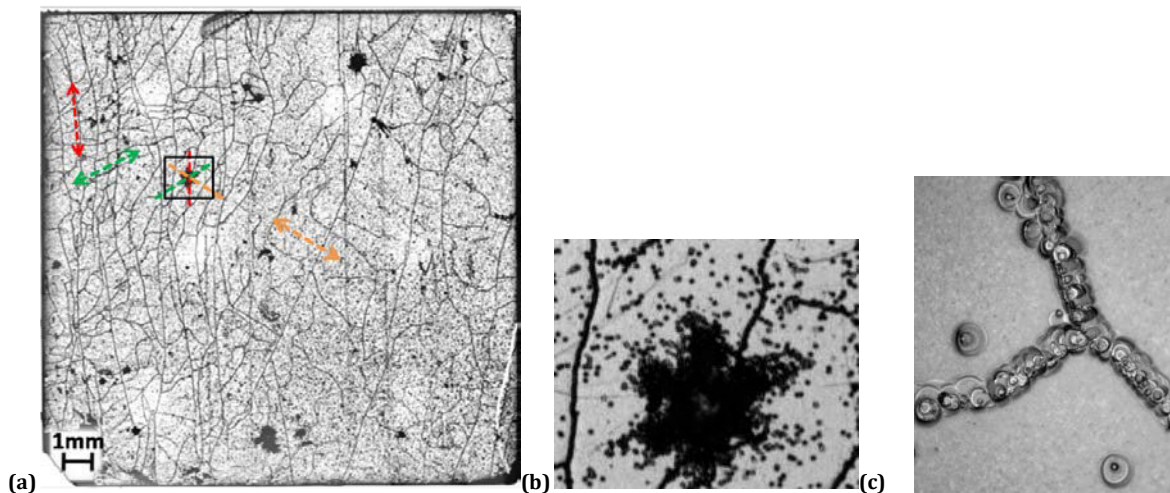


Figure 62. (a) Dislocations révélées sur la face cadmium par la solution de gravure Nakagawa. En pointillés rouges, oranges et verts sont indiquées les directions de glissement privilégiées dans le plan {111}. (b) Agrandissement d'un défaut en forme étoile encadré en noir sur la figure (a). (c) Agrandissement d'un mur de dislocations.

Les directions privilégiées de glissement dans le plan (111) sont données par les six branches de l'arrangement en étoile comme nous l'avons indiqué en vert, rouge et orange dans l'encadré de la Figure 62 (a). En effet les directions dans lesquelles se relâchent les contraintes créées par la présence d'une inclusion correspondent aux directions les plus compactes du plan considéré. Comme sur la face tellure, de nombreux sous-joints de grains se propagent selon ces trois directions, et d'autres non et définissent ainsi des directions privilégiées supplémentaires.

Plusieurs échantillons de tellure de cadmium produits par Acrorad avec la méthode THM ont été révélés. La densité de murs de dislocations varie beaucoup d'un échantillon à un autre comme le montre la Figure 63. Cependant, pour l'ensemble des cristaux que nous avons étudiés, nous avons observé la présence de murs de dislocations se propageant dans des directions privilégiées, ainsi que des dislocations isolées uniformément réparties dans le matériau.

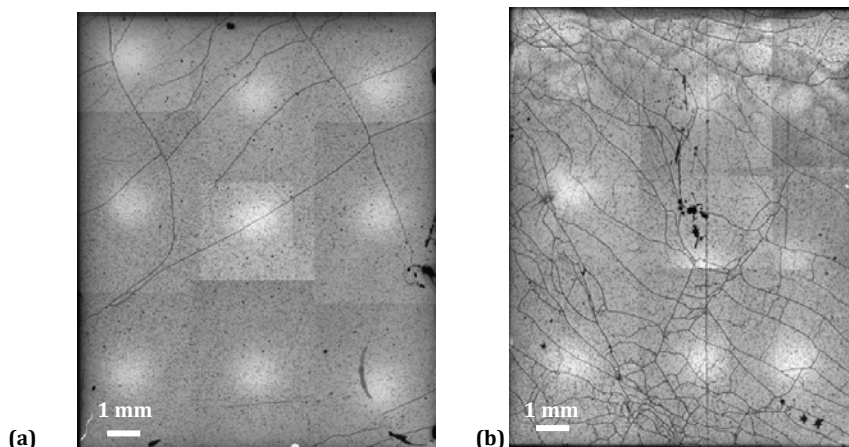


Figure 63. (a) et (b) Gravures Nakagawa des faces cadmium de deux échantillons de CdTe (THM) produits par Acrorad.

4.2. Propagation des dislocations dans le volume du CdTe

Dans le but d'étudier la propagation des dislocations dans le volume des cristaux de CdTe:Cl (THM) d'orientation principale $\langle 111 \rangle$, nous avons effectué des gravures chimiques sur les échantillons et réalisé des topographies en faisceau blanc au synchrotron de Grenoble.

4.2.1. Etude des propagations par gravures chimiques

- Etude de l'échantillon S1

L'étude de la propagation des dislocations dans le volume d'un cristal de CdTe:Cl produit par Acrorad a été réalisée sur un échantillon, appelé S1, de 1,4 mm d'épaisseur.

Les deux faces, tellure et cadmium, ont été gravées successivement par les solutions Everson et Nakagawa. Puis l'échantillon a été poli sur 100 μm et révélé à nouveau sur la face tellure avec la solution Everson. Les différentes figures d'attaques obtenues sont présentées sur la Figure 64. Pour comparer les résultats, nous avons modifié l'image de la répartition des murs sur la face cadmium (Figure 64 (a)) par effet miroir.

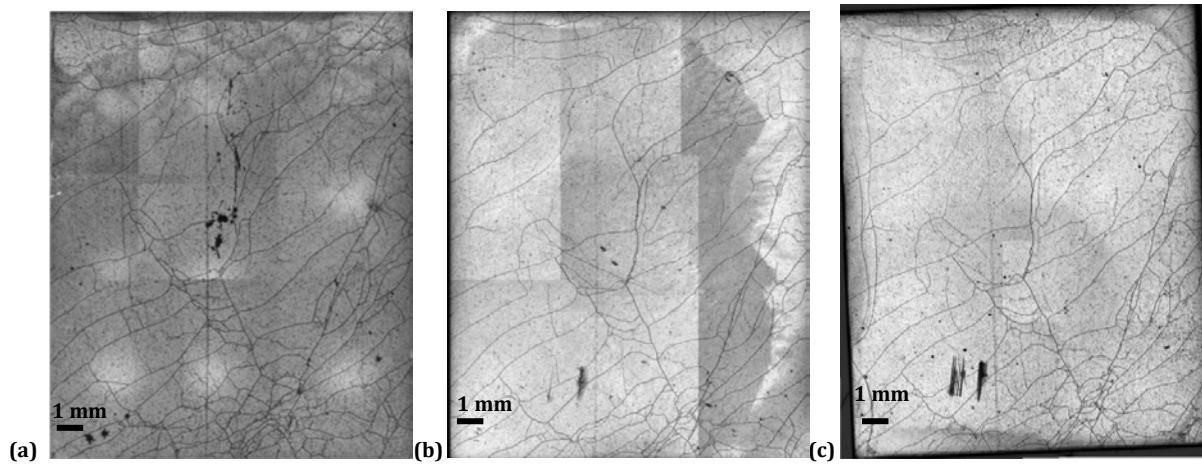


Figure 64. *Gravure chimique pour analyse de la propagation des murs de dislocations dans le volume du cristal, (a) Gravure Nakagawa sur la face cadmium ($z = 0 \mu\text{m}$). (b) Gravure Everson sur la face tellure après avoir poli la surface sur $100 \mu\text{m}$ ($z = 1300 \mu\text{m}$). (c) Gravure Everson sur la face tellure ($z = 1400 \mu\text{m}$).*

Pour cet échantillon Acrorad, nous remarquons également la présence de nombreux sous-joints de grains formés par des dislocations alignées. De plus, ces sous-joints de grains peuvent être regroupés en différents groupes de murs parallèles entre eux comme nous l'avons fait dans la partie 4.1 pour l'échantillon I1. Il existe donc des directions privilégiées dans les plans $\{111\}$ de cet échantillon S1.

La répartition de ces sous-joints aux différentes profondeurs est similaire, comme dans le cas de l'échantillon I1 présenté dans la partie précédente. Cette similitude montre que l'ensemble des murs de dislocations de ces échantillons de CdTe:Cl (THM) se propagent dans le volume de l'échantillon.

A notre échelle, il est impossible de suivre le parcours d'une dislocation unique. En effet, il faudrait pour cela sélectionner un seul « etch pit » dans un mur correspondant à une dislocation et retrouver aux différentes profondeurs à quelle nouvelle figure de gravure correspondrait la dislocation sélectionnée. Nous avons donc étudié le mouvement global des murs de dislocations dans le volume du cristal. Pour cela, nous avons traité les images avec le logiciel de traitement « ImageJ » [Internet @2]. Nous avons extrait les contours des murs de dislocations sur la face tellure à la profondeur $z = 1300 \mu\text{m}$ (cf. Figure 64 (b)), puis nous avons superposé cette image extraite à celle de la Figure 64 (a).

La superposition des deux images est présentée sur la Figure 65. Ce traitement permet d'extraire des ordres de grandeur du mouvement des murs de dislocations dans le volume du CdTe. Si nous considérons que la face cadmium correspond à la profondeur $z = 0 \mu\text{m}$, alors les traits rouges représentent la répartition des murs sur la surface à la profondeur de $1300 \mu\text{m}$.

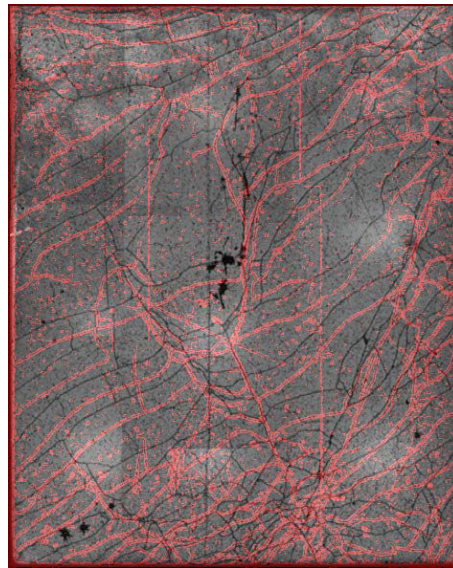


Figure 65. *Soustraction du réseau de dislocations sur la face cadmium (lignes noires) avec celle de la face tellure à $z = 1300 \mu\text{m}$ (lignes rouges).*

Dans un premier temps, nous observons que les directions privilégiées dans la répartition des murs de dislocations sur la surface à $z = 0$, sont identiques à celles que nous retrouvons à la profondeur de $1300 \mu\text{m}$. De même, leurs formes, c'est-à-dire l'arrangement des « etch pits » au sein d'un mur, restent similaires. En effet, une ligne noire à $z = 0 \mu\text{m}$ est parallèle à la ligne rouge correspondant au même mur à la profondeur $z = 1300 \mu\text{m}$. Les dislocations au sein d'un même mur possèdent donc le même vecteur de Burgers et se propagent donc dans le même plan de glissement.

D'autre part, nous remarquons que, de la surface à $z = 0$ jusqu'à la profondeur de $1300 \mu\text{m}$, les murs se sont majoritairement déplacés dans le même sens. Ils se dirigent effectivement vers le bas de l'image. Ces similitudes montrent que l'ensemble des murs de dislocations de cet échantillon se propagent dans le volume principalement selon un des trois plans équivalents $\{111\}$ sécants : $(-1 -1 1)$, $(-1 1 1)$ ou $(1 -1 1)$ présentés sur la Figure 66.

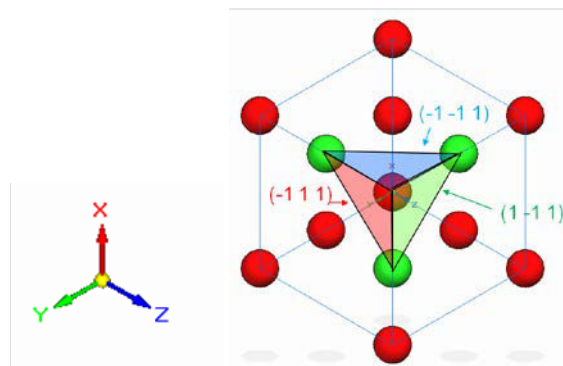


Figure 66. *Schéma des trois plans équivalents sécants $(-1 -1 1)$, $(-1 1 1)$ et $(1 -1 1)$, appartenant à la famille $\{111\}$.*

Les différences observées entre les trois images sont dues à l'angle, noté θ , de ces plans équivalents entre eux, qui est de $70,53^\circ$. L'angle d'un plan avec la surface (111) entraîne un décalage en X, Y des défauts : par exemple quand l'échantillon est creusé sur $100\text{ }\mu\text{m}$, un mur de dislocations devrait se décaler de $100 \times \tan(70,53) = 283\text{ }\mu\text{m}$ par rapport à sa position sur la surface.

A partir de la Figure 65, nous pouvons extraire le déplacement global de chaque mur. Il est compris entre 660 et $700\text{ }\mu\text{m}$ sur $1300\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur comme nous le représentons sur le schéma de la Figure 67.

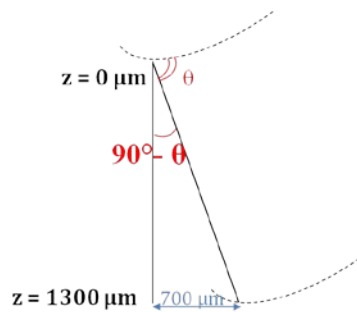


Figure 67. Schéma du déplacement global d'un mur entre $z = 0\text{ }\mu\text{m}$ et $z = 1300\text{ }\mu\text{m}$

Les mesures ayant été réalisées à la règle sur un agrandissement de l'image, nous considérons que les résultats mesurés sont justes au millimètre près donc avec 10% d'erreur. Finalement, l'angle de propagation des murs avec la surface {111} est de $62 \pm 6^\circ$. D'autre part, l'appareil de mesure de l'épaisseur de l'échantillon donne la valeur en un point seulement, avec une précision de $2\text{ }\mu\text{m}$, et le polissage de la surface entraîne de grandes irrégularités à la surface de l'échantillon. L'erreur sur l'angle est donc certainement sous-estimée. Au vue de ces mesures, de leurs incertitudes, et de la théorie exposée au chapitre 2, nous pouvons conclure que les valeurs des angles calculées sont compatibles avec une propagation des sous-joints de grains de cet échantillon dans un des plans équivalents {111}.

Par ailleurs, nous remarquons en bas de la Figure 65 que la forme des murs n'est pas conservée d'une profondeur à l'autre. Des observations réalisées au MEB sur ces murs, présentées sur la Figure 68, montrent des changements de morphologie des « etch pits » d'un mur à l'autre, ce qui pourrait expliquer nos observations par des changements de plans de glissement au niveau des croisements de murs de dislocations dans cette zone.



Figure 68. *Image réalisée au MEB du croisement de deux murs de dislocations.*

- *Etude de l'échantillon I1*

En modifiant l'image de la Figure 59 (a) par symétrie miroir et en la comparant avec la répartition des « etch pits » sur la face cadmium (cf. Figure 62 (a)), nous remarquons que la répartition des dislocations entre les deux faces de I1 est similaire. Les dislocations se déplacent donc dans des plans équivalents comme nous l'avons vu pour S1. La différence de contraste entre les deux surfaces est due à la différence de taille des figures d'attaques créées par les solutions Everson et Nakagawa.

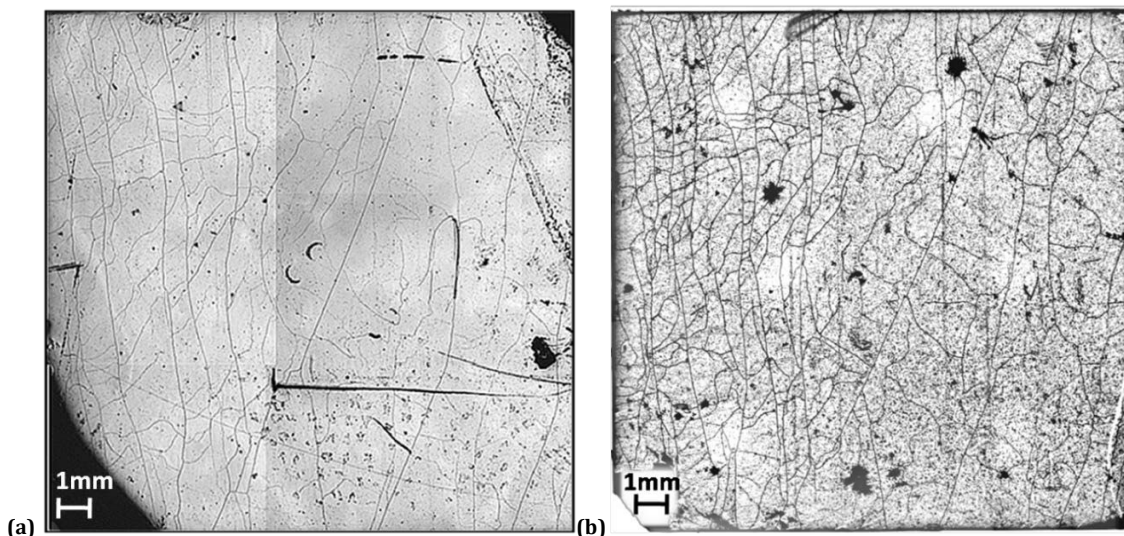


Figure 69. *(a) Image inversée des dislocations révélées sur la face tellure par la solution de gravure Everson. (b) Dislocations révélées sur la face cadmium par la solution de gravure Nakagawa.*

Le même traitement d'image a été réalisé sur l'échantillon I1, le résultat obtenu est présenté sur la Figure 70 (a). Les traits rouges représentent les murs de dislocations sur la face cadmium et les traits noirs sont ceux de la face tellure. Le mouvement global des murs de dislocations est moins évident que pour S1 et rend donc la lecture de la Figure 70 (a) difficile. En effet, par exemple à gauche de l'échantillon, où la densité de murs est importante, la forme des sous-joints de grain est différente entre les deux profondeurs révélées. Nous avons donc isolé certains des

murs pour permettre une meilleure visibilité sur la Figure 70 (b) : les murs de la face cadmium sont en rouge et ceux de la face tellure sont en vert.

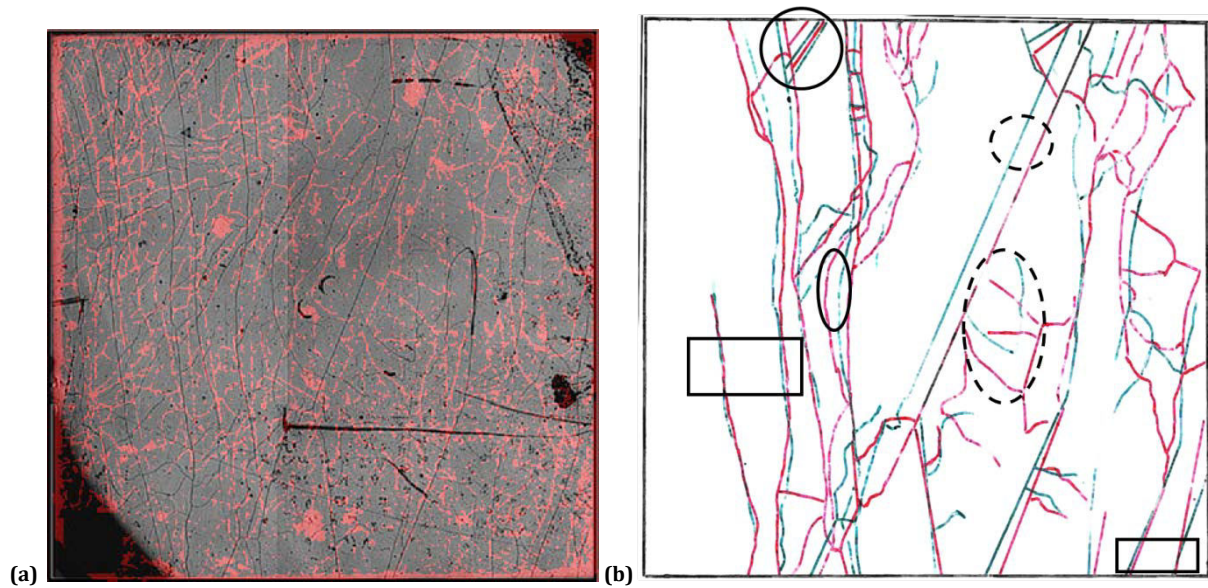


Figure 70. *Soustraction du réseau de dislocations sur la face cadmium (lignes noires) avec celle de la face tellure (lignes rouges) (a) réalisée avec le logiciel ImageJ, (b) à la main, en rouge sont représentés certains murs de la face cadmium ($z=0\text{ }\mu\text{m}$) et en vert sont représentés certains murs de la face tellure ($z=1000\text{ }\mu\text{m}$).*

Pour certains des sous-joints de grain la direction de propagation dans le volume est claire comme pour les deux murs entourés en pointillés noirs sur la Figure 70 (b). Les murs se décalent vers la gauche de l'échantillon quand nous suivons leur propagation depuis la surface cadmium (murs rouges) vers la surface tellure (murs verts). L'angle que forment ces murs avec la surface est estimé et vaut entre 60° et 70° , ce qui est inférieur ou égal à l'angle des plans équivalents $\{111\}$ avec la surface.

Par ailleurs, si nous comparons les défauts entourés en pointillés avec ceux entourés en traits pleins, nous observons que les murs se sont déplacés dans des directions opposées dans le volume. Dans le cas des murs entourés en traits pleins, ils se décalent vers la droite de l'échantillon quand nous suivons leur propagation depuis la surface cadmium (murs rouges) vers la surface tellure (murs verts).

D'autres, comme ceux encadrés en noir sur la Figure 70 (b), semblent se propager dans une direction orthogonale à la surface, donc dans la direction de croissance, car les traits rouges et verts sont superposés.

- Comparaison entre les échantillons I1 et S1

Nous tenons à souligner que les deux échantillons proviennent de lingots différents.

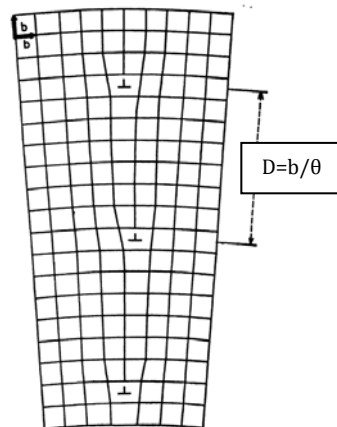
Les directions de propagation des murs de dislocations dans le volume ne sont pas les mêmes entre les échantillons I1 et S1. Ces différences peuvent provenir de comportements dynamiques différents des dislocations au cours de la croissance, qui pourraient être induits par des

positions différentes de ces deux échantillons par rapport aux bords de leur lingot. La distribution des contraintes dans ces deux échantillons au cours de l'étape de croissance n'étaient certainement pas la même.

En effet, sur la Figure 40 du chapitre 4, nous observons que l'arrangement des murs de dislocations en fonction de la position dans le wafer change en fonction de la distance aux bords : les murs semblent être majoritairement parallèles entre eux sur les côtés, tandis qu'au centre leur réseau ressemble à celui des murs faisant parti du groupe de mur n°2 introduit dans la partie 4.1.1.2 : ils sont emmêlés et forment des sortes de cellules.

4.2.2. Désorientation des sous-joints de grains

Pour l'échantillon S1, nous avons montré que les dislocations au sein d'un mur possèdent le même vecteur de Burgers dans la partie 4.2.1. De plus, les dislocations s'arrangent en mur sur la surface (111) dans les directions les plus compactes $\langle 110 \rangle$, leur vecteur de burger est donc de type



Nous avons ainsi trouvé des désorientations comprises entre 22 et 130 arcsecondes. Ces valeurs sont en accord avec la littérature car la désorientation moyenne entre deux sous-joints de grain dans le CdTe est comprise entre 60 et 120 arcsecondes d'après [Rudolph, 1, 2010].

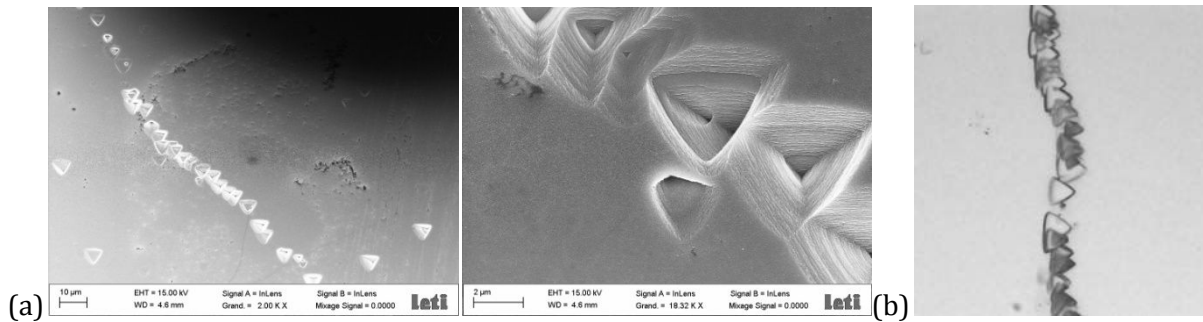


Figure 72. *(a) Observation avec un microscope électronique à balayage de murs de dislocations obtenus par gravure avec la solution Everson sur la face tellure. (b) Observation avec un microscope optique de murs de dislocations obtenus par gravure avec la solution Everson sur la face tellure.*

4.2.3. Topographie par diffraction en transmission au synchrotron

Au chapitre 2, nous avons vu que les dislocations sont créées lors de la croissance du cristal. D'autre part, certains des échantillons commandés à Acrorad sont fournis après dépôt d'électrodes, c'est pourquoi nous avons également utilisé l'imagerie par diffraction en transmission au synchrotron pour visualiser les défauts dans le volume du matériau. C'est une technique de caractérisation non destructive (contrairement à la gravure chimique), qui ne nécessite pas la suppression des électrodes.

Nous présentons le dispositif expérimental, puis les topographies obtenues pour différents échantillons produits par le fournisseur Acrorad avec la même technique de croissance.

Cette expérience permet d'étudier la propagation des murs de dislocations dans le volume du CdTe. L'influence de l'étape d'hybridation du détecteur sur un circuit de lecture, sur la variation du nombre de murs de dislocations a aussi été investiguée.

4.2.3.1. Dispositif expérimental

Cette expérience a été menée en collaboration avec Tamzin Lafford de la ligne BM05 de l'ESRF (Grenoble). Elle consiste à irradier le cristal avec un faisceau blanc synchrotron de haute intensité. Cette méthode et cette ligne de lumière ont été retenues pour plusieurs raisons énoncées ci-dessous.

Les défauts d'intérêt dans nos détecteurs sont les murs de dislocations, or tels que décrits au chapitre 2, ils sont à l'origine de faibles variations du paramètre de maille à une courte distance

autour du défaut. Les directions de diffraction sont donc légèrement modifiées par rapport aux zones où le cristal est parfait. En irradiant l'échantillon avec un faisceau blanc direct, nous obtenons la diffraction de l'ensemble des régions désorientées. En effet, malgré les différentes directions de distorsions du paramètre de maille, le large spectre de valeur de longueur d'onde permet de satisfaire les conditions de la loi de Bragg.

La ligne BM05 a été choisie après une étude préliminaire sur l'énergie du faisceau nécessaire pour obtenir un contraste suffisant sur un film radiographique. Nous avons calculé l'intensité du faisceau transmis par un cristal de CdTe de 1.4 mm d'épaisseur en fonction de l'énergie du faisceau incident, présentée sur la courbe verte de la Figure 73. Le flux de photons incident choisi est de 10^{12} photons par seconde.

Dans ces calculs, nous avons négligé l'atténuation du faisceau dans l'air avant d'arriver à l'échantillon. Les valeurs des coefficients d'atténuation en fonction de l'énergie sont déterminées grâce à la base de données XCOM [Internet @3]. Les photons subissent une atténuation dans le CdTe avec un coefficient d'atténuation total, noté $\mu_{att\ tot}$, prenant en compte les interactions rayonnement-matière décrites au chapitre 1. La fraction de photons primaires transmise est donnée par la loi de Beer-Lambert : $\Phi = \Phi_0 \times \exp(-\mu_{att\ tot} \times d)$ avec d l'épaisseur de l'échantillon, Φ le flux transmis et Φ_0 le flux incident.

La probabilité que le faisceau incident interagisse par effet Rayleigh dans le CdTe est donnée par l'expression suivante : $\mu_R / \mu_{att\ tot} \times (1 - \exp(-\mu_{att\ tot} \times d))$ où $\mu_R / \mu_{att\ tot}$ représente la fraction de photons qui interagissent par effet Rayleigh et $(1 - \exp(-\mu_{att\ tot} \times d))$ est la probabilité d'interaction d'un photon dans le CdTe. Finalement la proportion du flux incident transmis et diffusé est donnée par l'équation 8.

$$\text{équation 8.} \quad \Phi = \Phi_0 \times$$

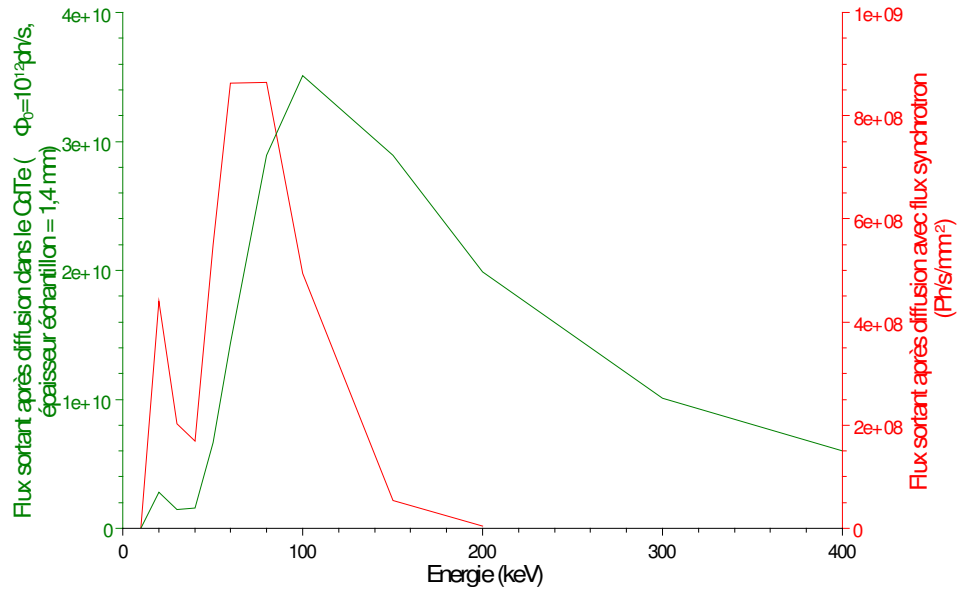


Figure 73. *Flux sortant après atténuation et diffusion dans le CdTe.*

Les topographies sont acquises sur des films radiographiques de dimensions 17.6×12.6 cm et de taille de grain égale à 3µm. La distance entre l'échantillon et le film est de 70 cm. Nous avons évalué cette distance au cours de la préparation de l'expérience grâce à la base de données ICDD (The International Centre for Diffraction Data) [Internet @4]. Nous avons ainsi pu avoir accès à plusieurs familles (hkl) de plans susceptibles de diffracter les rayons X dans le CdTe monocristallin et à la distance interatomique correspondante aux plans. Grâce à la loi de Bragg (équation 4 donnée au chapitre 3), nous pouvons donc calculer l'angle θ de la direction de diffraction en fonction de l'énergie (ou de la longueur d'onde du faisceau incident). La distance optimale entre le film et l'échantillon, permettant de réceptionner les spots de Laue, est ainsi évaluée à 70 cm à partir des dimensions du film qui sont connues.

Le faisceau direct est arrêté par un élément appelé « beam stop » pour ne pas surexposer le film. Le montage expérimental est présenté sur le schéma de la Figure 74.

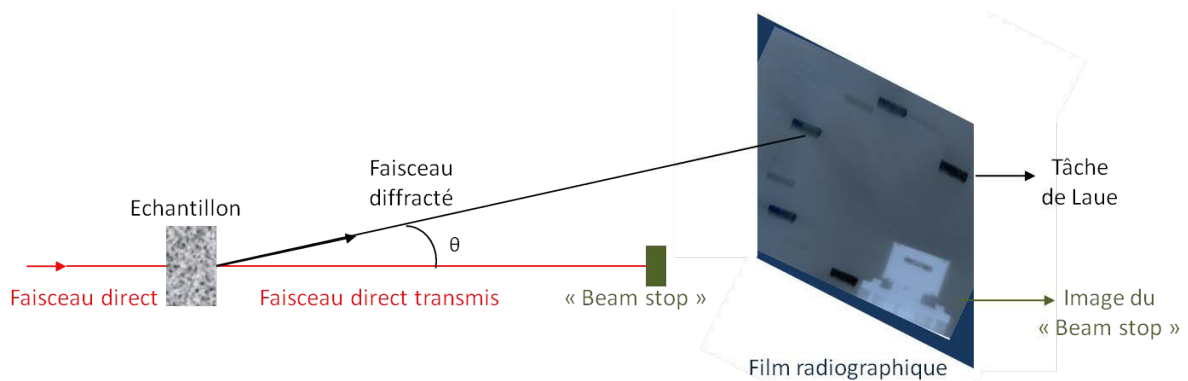


Figure 74. *Schéma du dispositif expérimental de la mesure de topographie.*

Au cours de cette expérience, quatre échantillons différents de CdTe:Cl produits par Acrorad ont été irradiés. Ils possèdent l'axe (111) comme orientation principale. Grâce à une figure de pôle (111) adaptée pour ce type d'orientation et au logiciel « Orientexpress » [Internet @5], nous avons pu indexer les différentes taches de diffraction et ainsi accéder à l'indice du plan de diffraction correspondant à chaque topographie obtenue.

Deux échantillons sont sans électrode (I1 et S1, décrits à la partie 4.2.1), un avec électrodes, appelé S2, et le dernier est hybridé sur un circuit de lecture, appelé S3. Plusieurs tests ont été réalisés avant de trouver les conditions expérimentales donnant des contrastes satisfaisants sur les topographies. Elles sont présentées dans le Tableau 5 pour les différents échantillons.

Echantillons	I1	S1	S2	S3
Electrodes	Ø	Ø	Oui	Oui
Intensité moyenne du faisceau (mA)	60-90	160-200	160-200	160-200
Filtres	2 mm d'aluminium + 0,1 mm de Molybdène	idem	idem	idem
Temps d'exposition (seconde)	30	2	2	2
Distance échantillon-film (cm)	70	70	70	70

Tableau 5. Conditions expérimentales des topographies en transmission réalisées pour différents échantillons de CdTe:Cl.

4.2.3.2. Cartographie des murs dans le volume du CdTe

La Figure 75 ci-dessous présente l'allure typique des taches de diffraction que nous avons obtenues sur nos films radiographiques. Chaque tache obtenue sur le film radiographique est une topographie liée au vecteur de diffraction $[hkl]$ orthogonal aux plans (hkl) . Ces images sont des négatifs : les zones de forte intensité apparaissent en noires.

Les échantillons étant trop larges par rapport à la taille du faisceau (taille maximale : 40×8 mm), plusieurs champs de vue ont été réalisés pour obtenir les topographies complètes.

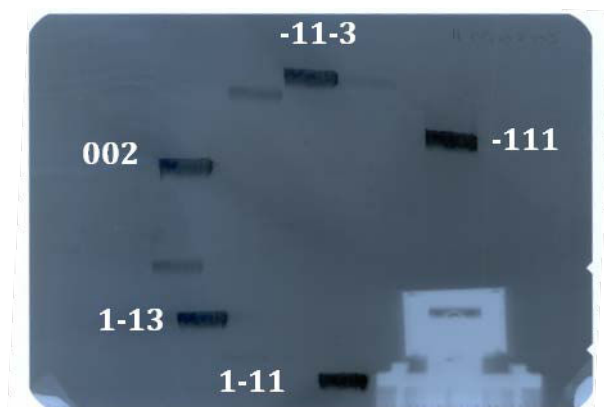


Figure 75. *Film radiographique obtenu pour l'échantillon I1 lors de l'expérience à l'ESRF. Chaque tache noire représente un spot de Laue. Le rectangle blanc (en bas à droite) est dû au « beam stop » qui engendre un faible nombre de photons qui interagissent sur le film radiographique.*

- Etude de l'échantillon I1

La Figure 76 est la reconstruction de la topographie obtenue par diffraction du plan (1-13) de l'échantillon I1. Les deux lignes blanches horizontales correspondent à la mauvaise superposition de trois champs. En effet, le faisceau synchrotron n'est pas totalement homogène et son intensité diminue sur les bords du champ.

Sur cette figure, les images des murs de dislocations possèdent deux contrastes différents : la majorité d'entre eux sont noirs, trois autres, situés en bas à droite sur la topographie, sont blancs.

Les zones de fortes intensités (noires) sont dues : soit aux désorientations entraînant une superposition des rayons diffractés, soit aux zones du cristal qui diffractent selon la théorie cinématique : les distorsions du cristal font que cette partie diffracte indépendamment de ses voisins, le faisceau n'arrive pas à retrouver les conditions de Bragg pour diffracter plusieurs fois. Dans les deux cas, le nombre de photons qui arrivent sur le film est grand.

Le contraste blanc des trois sous-joints de grains correspond au contraire à une absence de photons ayant interagit avec le film. Cette observation peut être due : soit à une désorientation autour du défaut entraînant une séparation des rayons diffractés, soit au fait que ces murs ne se propagent pas dans les mêmes plans que les autres, tel que leur condition de diffraction se situe hors du film.

L'ensemble des défauts visibles sur les topographies dessinent un réseau qui correspond bien à la répartition des « etch pits » sur les faces cadmium et tellure (cf. Figure 69). Nous observons effectivement de longs défauts linéaires qui traversent toute la longueur du cristal et qui correspondent au groupe de murs numéro 1 décrit à la partie 4.1.1.2. D'autres plus petits s'emmêlent aux autres et correspondent au groupe de murs numéro 2 décrit à la partie 4.1.1.2. De plus, les lignes sont parallèles entre elles et forment ainsi des directions privilégiées.

A gauche de l'image, nous observons trois zones sombres, pointées par les flèches rouges, dues à des contraintes sur le bord de l'échantillon. La présence de cette zone de contrainte est cohérente avec le fait que l'échantillon possède une forte densité de sous-joints de grains à cet endroit, comme le montre les gravures chimiques de la Figure 69.

La largeur de l'image du défaut dans ces topographies provient d'une part de la projection, dans le plan de diffraction, du mur qui s'étend dans le volume du cristal, en supposant son épaisseur négligeable, et d'autre part de l'étendue du champ de contraintes associé au défaut. Les largeurs différentes des lignes de la Figure 76, représentant des murs de dislocations entièrement traversants, confirment donc que leurs directions de propagation dans le volume ne sont pas les mêmes, comme nous le montrons également dans la partie 4.2.1, avec la Figure 69.

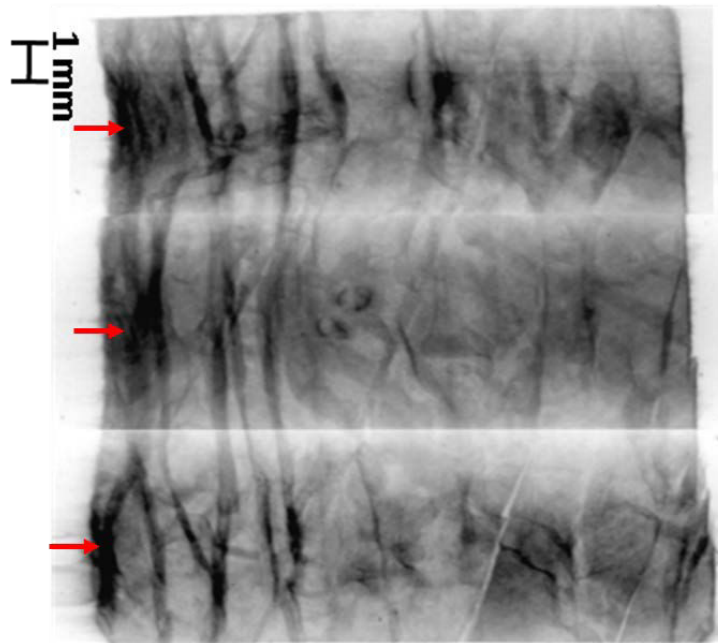


Figure 76. *Topographie, obtenue par la diffraction des plans (1-13), en faisceau blanc de l'échantillon I1 réalisée avec un faisceau synchrotron.*

- Etude de l'échantillon S1

La Figure 77 présente la reconstruction des topographies obtenues pour l'échantillon S1. Quatre champs de vue ont été réalisés pour imager la totalité de l'échantillon.

Nous remarquons que la répartition des images associées aux sous-joints de grains sur ces topographies est similaire à la répartition des dislocations révélées par attaque chimique sur la Figure 64. Nous soulignons que l'échantillon a été irradié avec le faisceau synchrotron par la face Cadmium, le dessin du réseau de défauts est donc inversé entre la Figure 64 et la Figure 77.

Comme nous l'avons déjà souligné dans la partie 4.2.1, les sous-joints de grains sont parallèles entre eux et ils se propagent dans les directions compactes des plans $\{111\}$.

D'autre part, l'image des défauts apparaît dans plusieurs tâches de diffraction à la fois, l'effet des dislocations n'est donc pas limité à un seul plan d'atomes. De plus, elle n'est pas constante car les largeurs des défauts diffèrent d'une topographie à l'autre sur la Figure 77.

Si nous regardons ensuite ces topographies une à une, nous remarquons que la majorité des lignes possèdent un contraste et une épaisseur similaires au sein d'une même image, ce qui n'était pas le cas pour I1. Cette observation indique que les murs de dislocations se propagent dans la même direction dans le volume du cristal. Cette observation rejoint celle mise en évidence par la Figure 65.

Nous observons également un mur blanc à gauche des taches indexées (-111) , (-113) et (002) , qui apparaît ensuite noir sur les taches $(1-13)$ et $(1-11)$. Cette différence de contraste peut être due au fait que le mur de dislocations ne se propage pas dans le même plan que les autres.

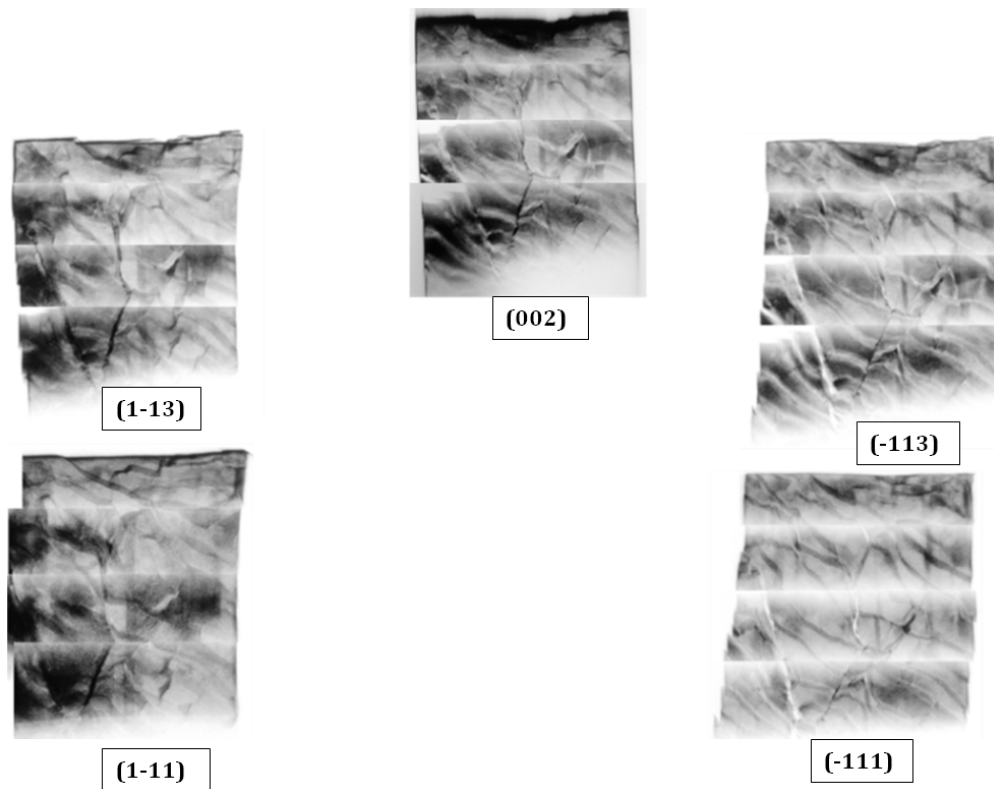


Figure 77. *Reconstruction des tâches de diffraction obtenues pour l'échantillon S1.*

Cette expérience permet de confirmer le caractère monocristallin des cristaux I1 et S1, malgré la présence d'un grand nombre de murs de dislocations. En effet, contrairement à ce que nous avons montré dans la Figure 45 (b), nous n'observons pas de grain d'orientation cristalline différente qui diffracte les rayons hors du film. Les défauts révélés par les etch pits par attaque chimique sont donc bien des sous-joints de grains.

4.2.3.3. Influence de l'étape d'hybridation sur la création de murs de dislocations

Lors de la mise en place d'un prototype pour la détection de rayons X, l'hybridation est l'étape d'assemblage entre le cristal de CdTe et le circuit de lecture. Des contraintes peuvent être induites dans le CdTe, car le cristal est notamment aspiré et chauffé au cours de cette étape. Afin de mieux comprendre l'influence de l'hybridation sur la création de murs de dislocations dans le cristal, nous avons réalisé les topographies au synchrotron de trois échantillons à trois stades différents : un échantillon sans électrode, un échantillon avec pixels déposés, et un échantillon assemblé avec le circuit de lecture. Quatre champs de vues différents ont été réalisés pour imager la totalité des échantillons S1, S2 et S3.

La Figure 78 est la reconstruction des topographies obtenues par diffraction du plan (-113) pour ces échantillons. Comme nous le voyons sur ces images, l'échantillon nu possède un plus grand nombre de murs de dislocations que l'échantillon avec pixels déposés, qui contient lui-même plus de sous-joints de grains que le cristal hybridé. Sur la Figure 78 (c), une zone sombre est visible en bas à droite du détecteur, qui n'est pas présente sur les topographies des deux autres échantillons. Elle est certainement due aux champs de contraintes engendrés lors de l'assemblage entre le cristal et le circuit de lecture.

Il existe une grande disparité de densité de murs de dislocations entre les trois échantillons. Si l'hybridation engendre des dislocations, elle joue probablement un rôle secondaire dans la création des murs de dislocations. Les dislocations et les murs de dislocations sont a priori majoritairement générés au cours de la croissance.

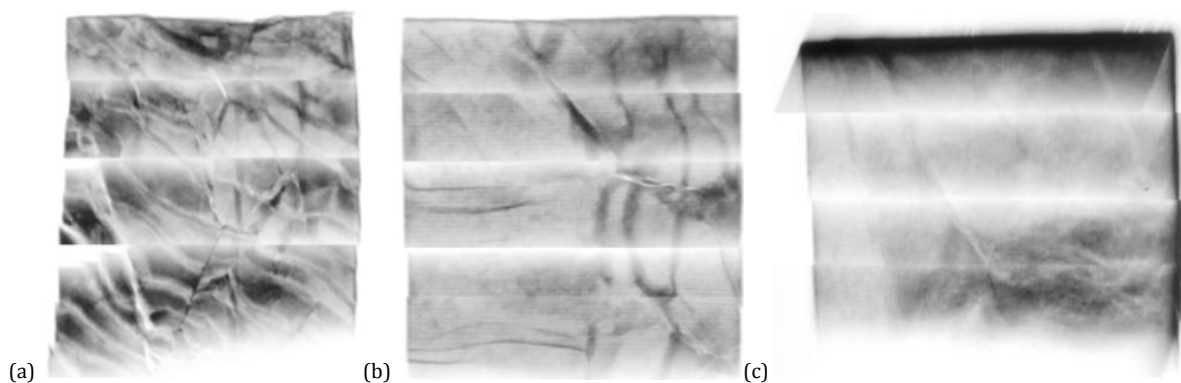


Figure 78. *Topographies obtenue par la diffraction des plans (-202), en faisceau blanc de 3 échantillons de CdTe:Cl : (a) sans électrode, (b) avec électrodes, (c) hybridé sur un circuit de lecture.*

Une étude plus poussée basée sur des comparaisons entre les topographies d'un même échantillon, avec électrodes, avant et après son hybridation serait utile pour apporter à notre

conclusion plus de certitude. Mais nous n'avons malheureusement qu'un accès limité au faisceau synchrotron.

4.3. Répartition des inclusions de tellure

Les inclusions de tellure piègent les porteurs de charges, nous pouvons donc penser qu'elles ont un effet sur les images de photocourant et de courant de fuite de nos détecteurs.

Une cartographie complète en transmission infrarouge du cristal I1 a été acquise et révèle une répartition homogène des inclusions de tellure à la surface et dans le volume. En particulier, la Figure 79 montre un champ de vue typique de notre échantillon réalisé en transmission infrarouge avec le microscope. La taille des inclusions n'excède pas quelques dizaines de microns de diamètre.

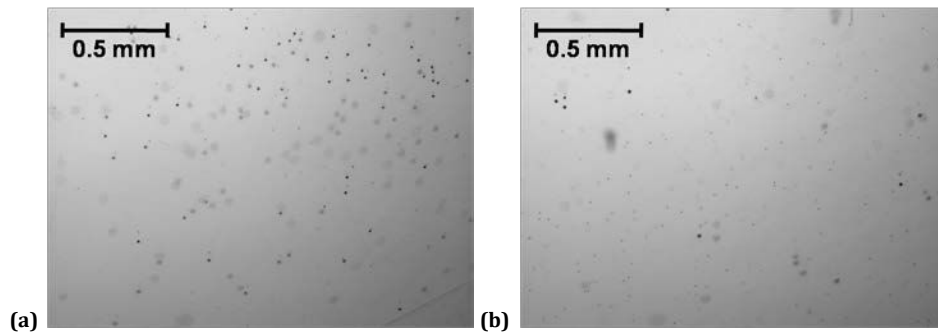


Figure 79. (a) et (b) Répartition des inclusions de tellure en transmission infrarouge dans deux zones distinctes de l'échantillon I1.

Nous avons observé successivement une même zone (proche de la grande rayure visible sur la cartographie complète Figure 59 (a)) en mode transmission IR, puis en mode réflexion du microscope après gravure dans une solution Everson. Sur ce même champ de vue, nous pouvons donc comparer la répartition des « etch pits » révélés sur la Figure 80 (b) avec celle des inclusions de tellure sur la Figure 80 (a). Nous observons un arrangement particulier des dislocations dans ce champ de vue du cristal I1 sur l'image (b) : elles forment trois murs. L'image en transmission infrarouge montre au contraire une répartition homogène des inclusions de tellure. Les deux repères, orange et rouge, marquent l'emplacement de deux des trois murs de dislocations et nous permettent de conclure que les sous-joints de grains du cristal ne sont pas décorés par des inclusions de tellure.

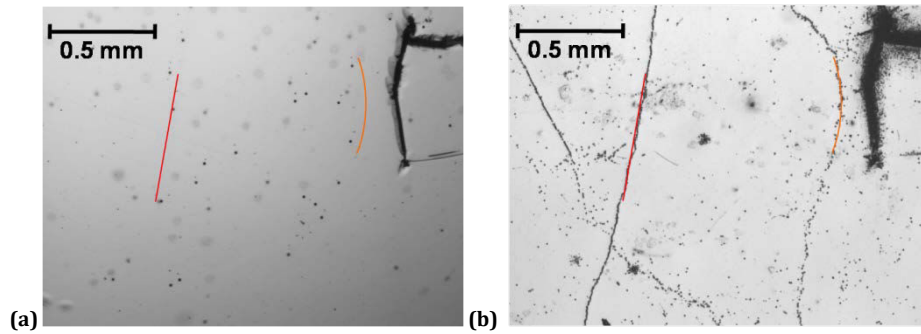


Figure 80. *Observation au microscope : (a) en mode transmission infrarouge des inclusions de tellure au voisinage d'une rayure en surface, (b) en mode réflexion de la même zone, après révélation chimique des « etch pits » à la surface de I1.*

Nous avons vérifié cette observation autour d'autres sous-joints de grain du cristal I1. La Figure 81 (a) montre un mur de dislocations observé en lumière infrarouge sur la face tellure de I1 : nous n'observons aucune inclusion. Tandis que la Figure 81 (b) présente ce même mur à une profondeur de 217 μm : nous pouvons voir une seule inclusion de tellure. Ces acquisitions suggèrent également que les murs de dislocations ne sont pas systématiquement décorés par des inclusions de tellure, qui sont uniformément réparties dans le volume du CdTe Acrorad.

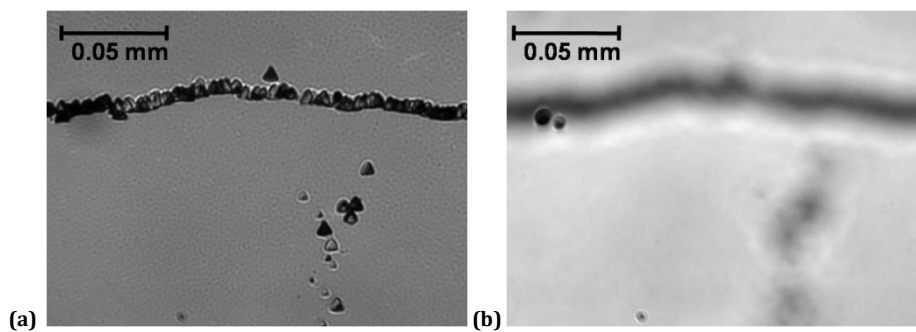


Figure 81. *(a) Observation d'un mur de dislocation en surface de l'échantillon I1 au microscope en lumière infrarouge avec un grandissement d'un facteur 10. (b) Observation du même défaut en transmission IR à la profondeur $z = 217 \mu\text{m}$.*

De plus, nous observons des inclusions isolées dans le cristal : non associées à une dislocation ou à un mur. En effet, les positions des dislocations isolées sur la Figure 80 (b) ne correspondent pas à celles des inclusions sur la Figure 80 (a).

4.4. Comparaison des répartitions de dislocations entre des cristaux issus de différentes méthodes de croissance

Au chapitre 2, nous avons introduit les différents types de mouvement accessibles aux dislocations au cours de la croissance du cristal : glissement dans le système $\{111\}\langle 110 \rangle$ à basse température, et glissement dévié et monté à plus haute température. Afin d'illustrer cette

théorie nous avons révélé la répartition des dislocations à la surface de plusieurs échantillons THM produits par différents fournisseurs, et à la surface d'échantillons issus des techniques VGF et MVBM. L'orientation principale de l'ensemble des échantillons est l'axe $\langle 111 \rangle$.

4.4.1. Répartition des dislocations dans des cristaux produits en THM par différents fournisseurs

Nous avons gravé avec la solution Nakagawa un échantillon de CdTe THM produit par Eurorad [Internet @6], les résultats sont présentés sur la Figure 83, et un échantillon de CdZnTe THM produit par Redlen [Internet @7], les résultats sont présentés sur la Figure 82.

Nous observons des arrangements en mur de dislocations pour les deux échantillons THM produits par Eurorad et Redlen. Cette répartition est due au mouvement de glissement des dislocations au cours de la croissance pour relaxer les contraintes. De plus, les murs semblent également se propager selon des directions privilégiées comme nous le soulignons dans la partie 4.1 pour les cristaux fournis par Acrorad.

En effet, la Figure 82 (a) montre que la majorité des murs de dislocations forment différents groupes de murs parallèles entre eux sur la face $\{111\}$. Sur la Figure 82 (b), nous présentons un agrandissement d'un défaut en forme d'étoile révélé sur la surface de cet échantillon et similaire à ceux que nous avons observés sur nos échantillons produits par Acrorad.

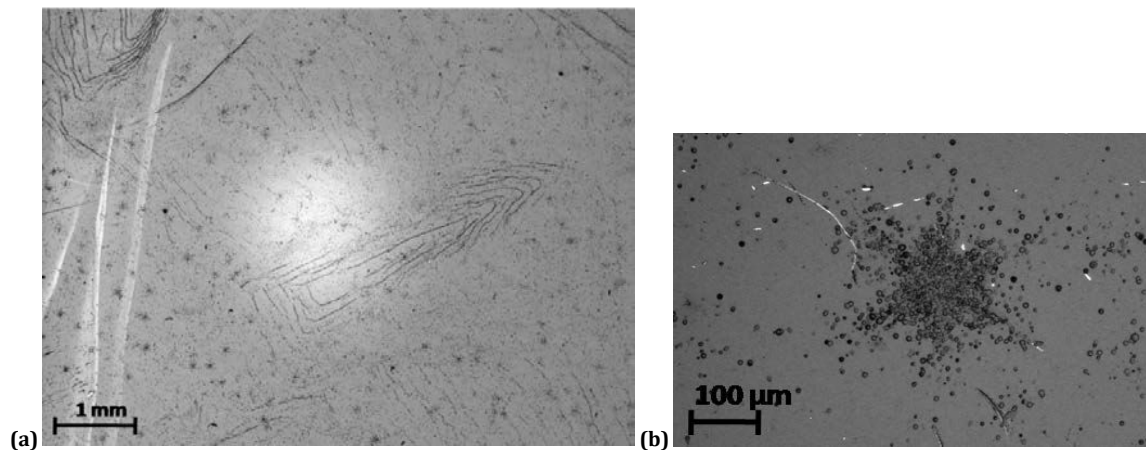


Figure 82. (a) Echantillon de CdZnTe produit par Redlen par la méthode THM. (b) Agrandissement des murs de dislocations.

Pour l'échantillon produit par Eurorad, l'agrandissement sur la Figure 83 (b) montre nettement que les sous-joints sont également parallèles entre eux et qu'ils se propagent dans différentes directions privilégiées. Cependant, nous observons des angles proches de 90° entre les différents murs de cette image. De plus, la Figure 83 (a) montrant le wafer complet, confirme que les directions les plus compactes $\langle 110 \rangle$ ne sont pas clairement identifiables dans ce cristal.

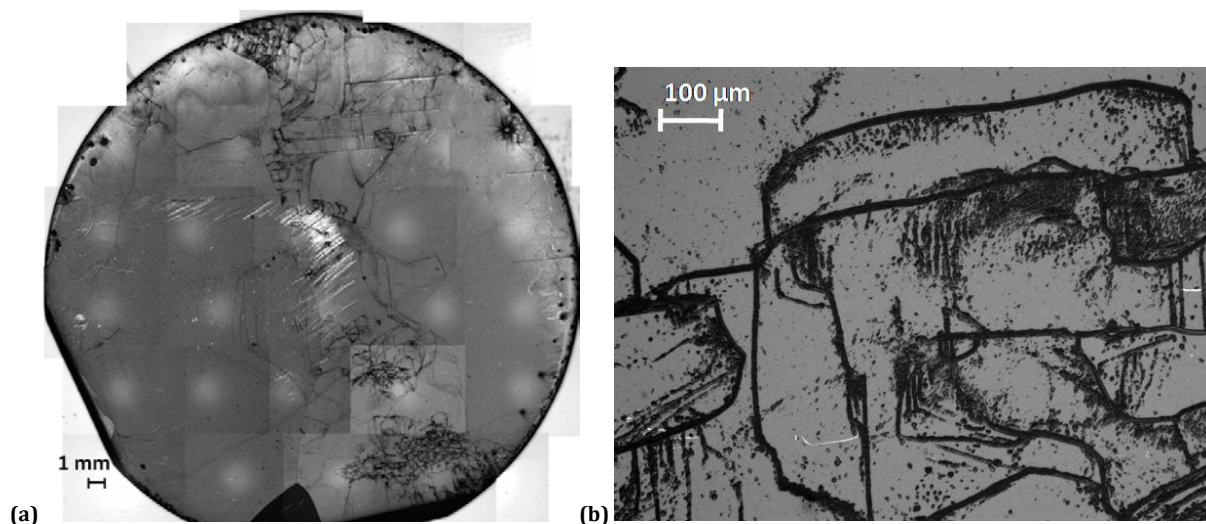


Figure 83. (a) Echantillon de CdTe produit par Eurorad par la méthode THM, le wafer a un diamètre de 32 mm. (b) Agrandissement des murs de dislocations.

4.4.2. Répartition des dislocations dans des cristaux produits à haute température

Nous avons également étudié la répartition des dislocations dans des cristaux de Cd(Zn)Te produits par d'autres techniques utilisant de plus hautes températures de croissance.

Dans ce but, nous avons gravé les faces cadmium de différents échantillons. Le premier, présenté sur la Figure 84 (a), est un échantillon de CdZnTe produit par Acrotec [Internet @8] avec la technique VGF. Le deuxième, présenté sur la Figure 84 (b), est un échantillon de CdZnTe produit par un laboratoire du CEA avec la technique VGF. Le dernier, présenté sur la Figure 84 (c), est un cristal de CdZnTe produit par Yinnel avec la méthode MVBM. Nous avons comparé les résultats obtenus à ceux présentés par Saucedo et al. sur du CdTe MVBM [Saucedo, 2008] (cf. Figure 84 (d)).

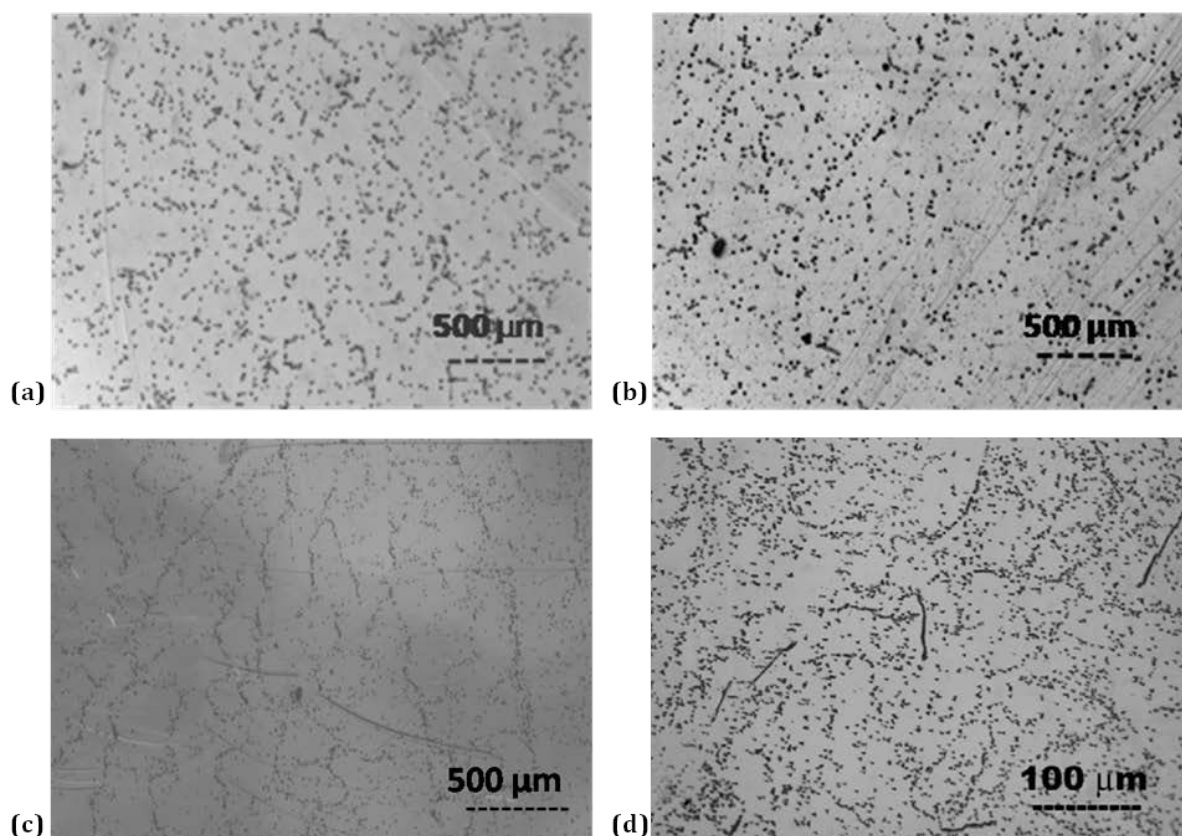


Figure 84. Gravure chimique, type Nakagawa, sur des échantillons produits par différents fournisseurs : (a) CdZnTe produit par Acrotec (VGF), (b) CdZnTe du CEA (VGF), (c) CZT- Yinnel (MVB), (d) cristal de CdTe (MVB) [Saucedo, 2008].

Nous remarquons la présence de cellules dans ces échantillons, ce qui est en accord avec le fait que les dislocations ont accès aux mouvements dans les trois dimensions par montée et glissement déviés à ces températures de croissance.

La taille des cellules dépend de la densité moyenne de dislocations. Selon Rudolph [Rudolph, 2003] plus la densité est élevée plus la taille des cellules est faible : inférieure à 500 μm pour une densité supérieure à 10^5 cm^{-2} et 1 à 2 mm de diamètre pour une densité inférieure à 10^4 cm^{-2} . Les diamètres différents de ces cellules sont listés dans le Tableau 6.

Dans ce tableau, nous avons également répertoriés les températures de croissance référencées dans la littérature et associées aux techniques de croissance des cristaux étudiés dans cette partie. Ces températures ne sont donc pas celles réellement utilisées pour nos échantillons.

Echantillons	Technique de croissance	Taille des cellules (μm)	Température (°C)	Références
(a)	VGF	200	1115	[Asahi, 1996]
(b)	VGF	250-300	1115	[Asahi, 1996]
(b)	THM	250-350	762	[Rudolph, 1995]
(d)	MVBM	60-80	1104-1109	[Saucedo, 2008]
I1, S1, S2, S3	THM	∅	850-900	[Funaki, 2007]

Tableau 6. *Température de croissance des différents échantillons étudiés en gravure chimique.*

Ces expériences d'attaque chimique soulignent le fait que l'arrangement de ces défauts dépend de la technique de croissance utilisée. En effet, nous n'avons pas observé de différences significatives entre les échantillons de CdTe et de CdZnTe produits par différents fournisseurs mais avec une même technique de croissance : s'il y a une influence de la présence de zinc sur la création et l'arrangement de ces défauts, elle reste secondaire.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détails l'arrangement en surface et dans le volume des dislocations pour des cristaux de Cd(Zn)Te.

Nous avons montré que l'attaque chimique et la topographie X sont des techniques appropriées et efficaces pour l'étude de leur arrangement dans le CdTe. Nous avons notamment mis en place un protocole expérimental pour l'attaque chimique de type Nakagawa.

A la surface de nos échantillons de CdTe :Cl, nous montrons la présence de six figures d'attaque différentes, révélées par la solution Everson, correspondant à différentes orientations des dislocations dans le volume du cristal.

Une étude approfondie de ces figures d'attaque chimique en microscopie électronique à balayage serait intéressante afin de mettre en évidence une corrélation claire entre leur forme et la direction de propagation des murs de dislocations dans le volume des cristaux de CdTe. De plus, en calculant la profondeur des « etch pits », nous serions alors en mesure de déterminer le vecteur de Burgers des dislocations formant un mur.

Pour répondre à cette dernière question, nous sommes à ce jour en cours de réalisation d'une coupe TEM autour d'un sous-joint de grain dans le but de déterminer les vecteurs de Burgers des dislocations le formant. Ces résultats ne seront donc pas présentés dans ce manuscrit.

A la surface des cristaux de CdTe (THM) fournis par Acrorad, nous observons la présence systématique de murs de dislocations et de dislocations isolées entre ces murs. D'autre part, les révélations chimiques montrent que les échantillons ne sont pas maclés. Dans le cas contraire, nous aurions observé des lignes droites sur leur surface.

Les dislocations des sous-joints de grains s'alignent globalement selon des directions privilégiées. Les résultats obtenus sur l'échantillon I1 montrent notamment l'existence de plus de trois directions de glissement privilégiées dans les plans (111) et (

changer de direction de propagation dans le volume du cristal, ce qui peut signifier l'activation de mouvements de montées et de glissements déviés des dislocations dans ce cristal.

D'autre part, la désorientation moyenne autour des sous-joints de grains est comprise entre 22 et 130 Arcsecondes, ce qui est en accord avec la théorie.

Nous avons montré que l'hybridation ne semble pas jouer de rôle dans la création des murs de dislocations, qui sont a priori majoritairement générés au cours de la croissance du cristal.

Nous observons que les inclusions de tellure sont uniformément réparties dans les cristaux de CdTe THM Acrorad. De plus, les murs de dislocations ne sont pas systématiquement décorés par des inclusions.

Nous avons observé que les dislocations s'arrangent en sous-joint de grains dans les cristaux produits avec la technique THM par Acrorad, Redlen et Eurorad, ce qui est en accord avec le fait que cette méthode est dite à basse température.

D'autre part, nous avons vu que pour des cristaux produits à plus haute température (VGF, BM) que les dislocations s'arrangent en cellules de différents diamètres car elles bougent alors par montée et glissement dévié.

Ce chapitre nous a permis de mieux comprendre les défauts cristallins pouvant être à l'origine des inhomogénéités spatiales des détecteurs de rayons X à base de Cd(Zn)Te. Les connaissances cristallographiques acquises grâce à nos observations nous permettront de mettre en place un modèle sur le principe de fonctionnement des défauts étendus dans le CdTe au chapitre suivant.

4.6. Références

- [Amelinckx, 1956]** Amelinckx, S., XXV, The direct observation of dislocation nets in rock salt single crystals, *The philosophical magazine : structure and properties of condensed matter*, 1956, 1(3), p.260-290.
- [Asahi, 1996]** Asahi, T., et al., Growth and characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals by the vertical gradient freezing method, *Journal of Crystal Growth*, 1996, 161(1-4), p. 20-27.
- [Cui, 2011]** Cui, X.P., et al., Characteristics of the dislocations in CdZnTe crystals revealed by etch pits, *Journal of Crystal Growth*, 2011, 321(1), p. 40-44.
- [Funaki, 2007]** M. Funaki, Y. Ando, R. Jinnai, A. Tachibana, and R. Ohno, Development of CdTe detectors in Acrorad, *International Workshop on Semiconductor PET*, 2007, unpublished.
- [Read, 1953]** W. T. Read, *Dislocations in crystals*, MCG Raw-Hill Book Company, 1953.
- [Rudolph, 2003]** Rudolph, P., Non-stoichiometry related defects at the melt growth of semiconductor compound crystals - A review, *Crystal Research and Technology*, 2003, 38(7-8), p. 542-554.
- [Rudolph, 2005]** Rudolph, P., Dislocation cell structures in melt-grown semiconductor compound crystals, *Crystal Research and Technology*, 2005, 40(1-2), p. 7-20.
- [Rudolph, 1, 2010]** Rudolph, P., Chap. 6. Defect Formation During Crystal Growth from the Melt, *Springer Handbook of Crystal Growth*, 1st Edition, Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., Dudley, M., 2010.
- [Saucedo, 2008]** Saucedo, E., Rudolph, P., Dieguez, E, Modified Bridgman growth of CdTe crystals, *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(7-9), p. 2067-2071.

Sites Internet :

- @1** http://www.olympus-europa.com/microscopy/en/microscopy/components/component_details/component_detail_19841.jsp
- @2** <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- @3** National Institute of Standards and Technology,
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>
- @4** <http://www.icdd.com/>
- @5** <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/orientex.zip>
- @6** <http://www.eurorad.com/>
- @7** <http://redlen.ca/>
- @8** <http://www.nikkometals.com/products.html>

Chapitre 5. Origine des inhomogénéités spatiales dans la réponse des détecteurs à base de CdTe:Cl

5.1.	REPONSE EN COURANT DES CAPTEURS	128
5.1.1.	<i>Analyse de la réponse en photocourant des capteurs.....</i>	<i>128</i>
5.1.1.	<i>Analyse de la réponse en courant de fuite des capteurs.....</i>	<i>129</i>
5.2.	ETUDE DYNAMIQUE DES DEFAUTS OBSERVES SUR LES IMAGES DE PHOTOCOURANT	131
5.3.	CORRELATION AVEC LA REPARTITION DES DEFAUTS ETENDUS	132
5.4.	MODELE DE L'INFLUENCE DES SOUS-JOINTS DE GRAINS SUR LA REPONSE EN COURANT DU CAPTEUR	134
5.5.	CONCLUSION	138
5.6.	RÉFÉRENCES	140

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les réponses en courant de fuite et en photocourant du détecteur de rayon X nommé I1. Nous étudions notamment en détails les inhomogénéités observées dans les images introduites au chapitre 1 (cf. Figure 14).

Une étude dynamique de ces inhomogénéités spatiales a été menée afin d'évaluer l'évolution des valeurs de photocourant au cours du temps et de comprendre l'origine de la rémanence des lignes sur les images de radiographie après corrections.

Puis, nous comparons la répartition des défauts cristallins présents dans l'échantillon I1 avec ses caractéristiques en courant. Pour cela, nous juxtaposons les cartographies des « etch pits » révélées chimiquement par les solutions Nakagawa et Everson au chapitre 4 avec les cartographies de courant de fuite et de photocourant du détecteur.

Dans une dernière partie, nous proposons un modèle possible pour expliquer les différents comportements des lignes de courant perturbées

5.1. Réponse en courant des capteurs

Dans cette partie, nous allons présenter en détails les inhomogénéités de performance des détecteurs à base de CdTe introduites au chapitre 1.

Les réponses du détecteur I1 en photocourant et en courant de fuite sont acquises avec une tension de polarisation appliquée aux bornes du détecteur de 100 V.

Nous rappelons ici que la taille de pixel de nos détecteurs est de 75 μm .

5.1.1. Analyse de la réponse en photocourant des capteurs

Les images de photocourant sont acquises grâce à l'irradiation du détecteur par un tube à rayons X dont la tension d'accélération est 70 kVp et le courant de 10 mA. La réponse du système représente l'efficacité de collection de charges pour chaque pixel.

Nous observons des lignes de un à quatre pixels de large, qui se distinguent par trois comportements différents mis en évidence sur la Figure 85. Nous soulignons que le contraste change entre la Figure 85 et la Figure 14 car les échelles de couleur sont inversées et ne sont pas présentées dans la même unité.

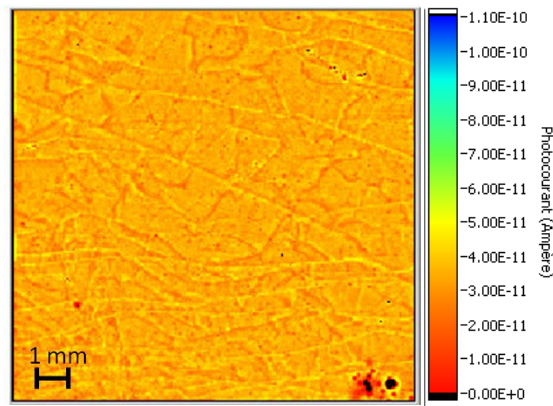


Figure 85. *Image du photocourant acquise à 100 V pour le détecteur I1 de rayons X à base de CdTe:Cl.*

La valeur moyenne de photocourant est de 3.62×10^{-11} A, soit 36.2 pA.

- Les premiers types de défauts, notés « défauts + », sont des lignes jaunes plus sensibles, donc avec plus de photocourant que la valeur moyenne en orange, comme nous le présentons avec la ligne du bas de la Figure 86 (a). La majorité de ces défauts sont des longues lignes traversant la largeur du détecteur avec une valeur moyenne de photocourant de 41.0 pA.

- Le deuxième groupe de défauts, notés « défauts - », regroupe les lignes pour lesquelles la collection des électrons est plus faible, comme le montre la Figure 86 (b). Ces défauts sont souvent moins longs que les « défauts + », avec un photocourant moyen de 27.7 pA.

- Le dernier type, noté « défaut +- » comprend les lignes divisées selon leur longueur en deux : une ligne claire, de un à deux pixels de large, avec des valeurs de photocourant plus élevées, et une ligne plus foncée, parallèle à la première, avec des valeurs de photocourant plus faibles comme nous le montrons sur Figure 86 (c). Nous remarquons que la moyenne entre les valeurs de sensibilité sur les défauts jaunes et sur les défauts rouges vaut environ la valeur de sensibilité dans les zones sans défauts (en orange).

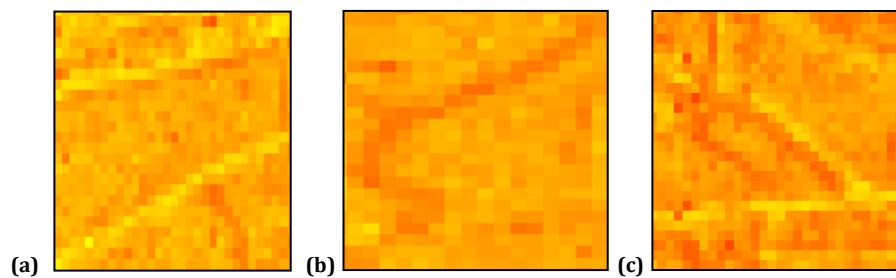


Figure 86. *Inhomogénéités de réponse sous éclairage du détecteur I1 : (a) image d'un « défaut + » (ligne avec une sensibilité plus forte), (b) image d'un « défaut - » (ligne avec une sensibilité plus faible), (c) image des « défauts +- ».*

5.1.1. Analyse de la réponse en courant de fuite des capteurs

Des mesures de courant de fuite ont été réalisées dans les mêmes conditions de polarisation (100 V) que précédemment mais en l'absence d'irradiation.

Les valeurs de courant de fuite de I1 varient entre 7 pA et 11 pA par pixel de $75 \times 75 \mu\text{m}^2$, comme nous pouvons le voir sur la Figure 87. Les valeurs de courant d'obscurité ne sont pas homogènes sur l'ensemble du détecteur.

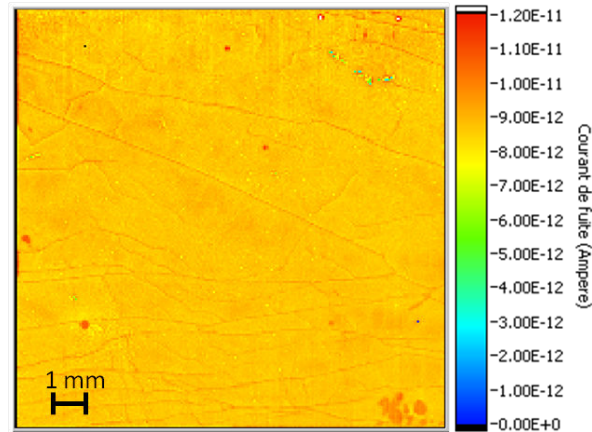


Figure 87. *Image du courant de fuite du détecteur I1 de rayons X à base de CdTe:Cl.*

- Nous observons des microstructures linéaires avec un courant plus élevé. De plus sur la Figure 88 (a), nous remarquons que la ligne avec plus de courant de fuite correspond à la ligne avec plus de photocourant présentée sur la Figure 86 (a).

- Nous mettons en évidence sur la Figure 88 (c) des microstructures divisées selon leur longueur en une ligne avec un courant de fuite plus élevé et une avec un courant de fuite plus faible. De même, ces défauts dédoublés correspondent aux lignes présentées sur la Figure 86 (c). Ces deux types de défauts correspondent donc exactement, de part leur forme et leur position dans l'image, aux défauts « + » et « +- » observés sur l'image de photocourant du détecteur (cf. Figure 85).

- Cependant sur la Figure 88 (b), correspondant à la zone représentée sur la Figure 86 (b), nous mettons en évidence que les lignes avec moins de photocourant semblent correspondre à une répartition homogène de courant de fuite.

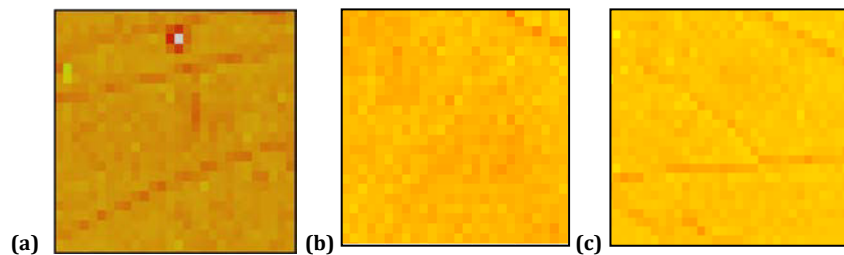


Figure 88. *Inhomogénéités de réponse du détecteur I1 placé dans le noir : (a) image d'une ligne avec plus de courant de fuite, (b) zone sans inhomogénéité apparente de courant de fuite, (c) image des défauts dédoublés en une ligne avec plus et une ligne avec moins de courant de fuite.*

Pour ce type détecteur, nous mettons en évidence une correspondance exacte de ses inhomogénéités de photocourant avec celles observées en courant de fuite quand il est placé dans le noir et non irradié.

5.2. Etude dynamique des défauts observés sur les images de photocourant

Au chapitre 1, nous avons mis en évidence le caractère non-linéaire et instable dans le temps de ces lignes étant donné le fait que les corrections d'offset et de gain appliquées sur le détecteur ne sont pas efficaces pour supprimer définitivement les effets de ces défauts dans les images de radiographie. En effet, certaines lignes sont encore visibles après correction puis réapparaissent plus nettement au bout d'un certain temps de fonctionnement du détecteur, ce qui provient de l'écart entre la correction linéaire appliquée et le comportement non-linéaire et instable des inhomogénéités de photocourant.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, les images de photocourant (cf. Figure 14 (a) et Figure 15 (a)) sont la moyenne de 96 images acquises à la fréquence de 16 Hz pendant 6 secondes. Grâce à l'acquisition de ces données, nous avons pu suivre l'évolution temporelle du nombre de charges collectées en chaque pixel de l'anode.

Cette étude met en évidence une augmentation globale du courant au cours du temps quand le détecteur est irradié avec un flux constant. Elle est en accord avec l'évolution de photocourant observée par Nicolas Baier pour un détecteur à base de CdTe fonctionnant en intégration, avec une polarisation de 100 V [Baier, 2007, p154].

En appliquant une régression linéaire en chaque pixel, nous pouvons extraire des valeurs de pente donnant des indications sur la rapidité de cette croissance. La pente moyenne calculée pour les 200×200 pixels est de $+8.14 \times 10^{-13}$ A/s.

La Figure 89 représente les pentes extraites pour chaque pixel.

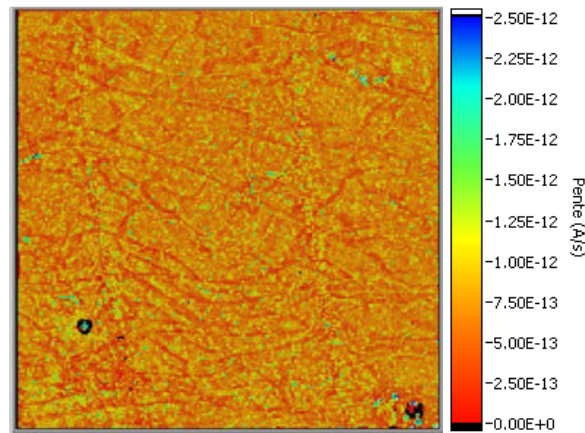


Figure 89. *Image des pentes en ampère par seconde, représentant la variation du photocourant au cours du temps en chaque pixel.*

Cette image montre des lignes de contrastes différents : des lignes rouges de pente moyenne 2.92×10^{-13} A/s, des lignes jaune de pente moyenne 9.28×10^{-13} A/s, et un troisième type de ligne qui est la juxtaposition d'une rouge et d'une jaune. L'augmentation du photocourant n'est donc pas homogène dans le détecteur: certains pixels, arrangés en ligne, ont une croissance plus forte que la moyenne et d'autres une croissance moins importante que la moyenne.

En comparant la Figure 89 avec l'image du photocourant moyen (cf. Figure 85), nous remarquons que les trois types de lignes correspondent spatialement aux trois défauts introduits dans la partie précédente.

En effet, nous observons que les « défauts - » sont des lignes pour lesquelles l'augmentation du photocourant au cours du temps est plus lente que pour les zones sans défauts. De même, les « défauts + » sont des lignes sur lesquelles le photocourant augmente au contraire plus vite. Enfin, les « défauts +- » possèdent une ligne sur laquelle le photocourant augmente plus vite que la moyenne et une ligne sur laquelle il augmente moins vite.

Nous précisons que les trois types de défauts de la Figure 85 sont présents dès la première image de photocourant acquise avec le détecteur I1. Les lignes sont donc déjà apparues au bout de 63 ms d'irradiation. Nous développons un modèle à la partie 5.4 dont le but est de proposer une explication à l'apparition des lignes de courant perturbées dès la première image.

5.3. Corrélation avec la répartition des défauts étendus

Au chapitre 4, nous avons étudié les défauts cristallins (inclusions de tellure et dislocations) présents dans ce détecteur après l'avoir poli pour éliminer les électrodes. Nous soulignons que

les inclusions sont uniformément réparties à la surface et dans le volume de l'échantillon I1. Contrairement aux dislocations, pour lesquelles nous montrons qu'elles sont organisées en murs traversants dans le volume du cristal, par topographie en transmission et par attaques chimiques sur les faces tellure et cadmium.

Sur la Figure 90 (a) ci-dessous, nous présentons un agrandissement des lignes observées sur les images de photocourant du capteur I1. Nous pouvons y observer les trois types de défauts introduits précédemment. Nous comparons cette image avec des agrandissements, réalisés sur la même zone, montrant la répartition des murs de dislocations sur la face cadmium et sur la face tellure. Cette comparaison, met en évidence une correspondance exacte des inhomogénéités de photocourant avec la forme du réseau de sous-joints de grains sur la face cadmium.

En effet, les cercles rouges sur la Figure 90 (a) montrent deux « défauts +- ». Si nous reportons ces deux cercles sur la Figure 90 (b), qui représente la répartition des murs de dislocations à l'aplomb des pixels du détecteur, nous remarquons la présence de murs de dislocations aux mêmes positions et de mêmes formes que les lignes de courant perturbé.

De plus, nous observons une corrélation exacte, de forme et de position, entre les « défauts - » encadrés en pointillés rouges sur la Figure 90 (a) et les sous-joints de grains encadrés sur la Figure 90 (b).

De même, nous observons que le long « défaut + » qui traverse toute la longueur de la Figure 90 (a) correspond à un long mur de dislocations traversant toute la longueur du champ de vue de la Figure 90 (b).

D'autre part, nous avons également inséré ces cercles et rectangles aux mêmes endroits sur l'image de la répartition des dislocations sur la face tellure présentée sur la Figure 90 (c). Ces inserts pointent le fait que nous retrouvons des murs de dislocations de formes similaires mais non identiques dans les cercles rouges, et qu'il n'y a aucun sous-joint de grains dans les encadrés rouges.

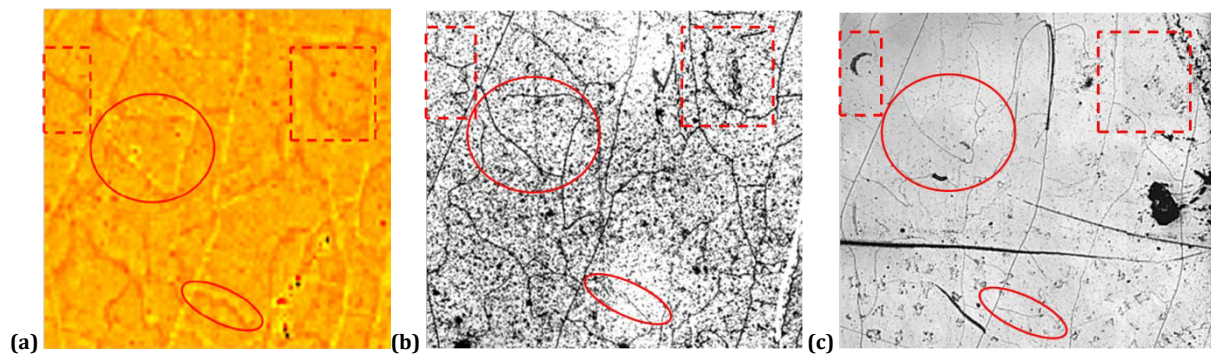


Figure 90. (a) Agrandissement de l'image du photocourant du détecteur I1. (b) Répartition des dislocations sur la face cadmium sur la même zone de l'échantillon I1. (c) Répartition des dislocations sur la face tellure sur la même zone.

Une comparaison détaillée de ces trois images montre que les inhomogénéités (avec trois comportements différents décrits à la section 5.1) correspondent systématiquement aux sous-joints de grain révélés sur la face cadmium (la face sur laquelle est déposée l'anode pixellisée).

La Figure 91 présente l'exacte corrélation entre les défauts observés sur les images de courant de fuite et de photocourant avec la répartition des murs de dislocations sur la surface cadmium de l'échantillon. Nous pouvons en déduire que les murs de dislocations entraînent des inhomogénéités de courant de fuite et de photocourant.

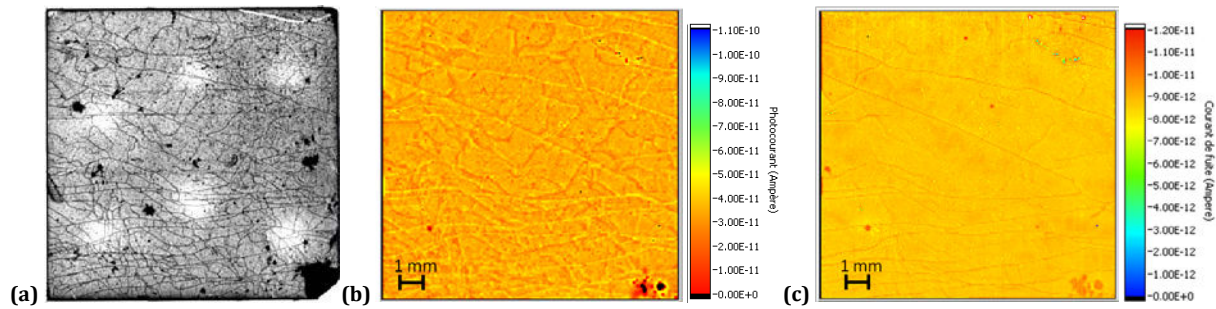


Figure 91. (a) Dislocations révélées sur la face cadmium par la solution de gravure Nakagawa. (b) Image du photocourant du détecteur de rayons X à base de CdTe:Cl. (c) Image du courant de fuite du même détecteur.

Cette corrélation peut être expliquée par des variations du champ électrique local dans le volume du cristal induites par la présence de murs de dislocations. En effet, le cristal de CdTe est piézoélectrique, c'est pourquoi la présence de sous-joints de grains, induisant des déformations dans la maille cristalline, peut entraîner des distorsions électriques. Ces variations pourraient induire un décalage des électrons d'un pixel vers le pixel voisin lors de leur collecte sur l'anode, ce qui expliquerait pourquoi certains des défauts sont divisés dans leur longueur en une ligne avec plus et une avec moins de photocourant.

5.4. Modèle de l'influence des sous-joints de grains sur la réponse en courant du capteur

Le but du modèle décrit dans cette partie est de proposer une explication aux trois comportements différents des lignes de courant perturbées.

En effet, certains des murs de dislocations créent des « défauts + » avec plus de photocourant et de courant de fuite, d'autres induisent des « défauts - » avec seulement moins de photocourant, et le troisième défaut est une ligne dédoublée avec d'un côté plus et de l'autre moins de photocourant correspondant au même type de dédoublement en courant de fuite, notée « défaut +- ».

Par ailleurs, grâce à la Figure 86, nous remarquons que le dédoublement de ces lignes de courant est unilatéral et ne se fait pas toujours du même côté. Or, nous avons mis en évidence, sur les images (a) et (b) de la Figure 70 au chapitre 4, que les murs de dislocations dans l'échantillon I1 ne se propagent pas tous dans la même direction dans le volume du cristal. En effet, certains sont perpendiculaires aux faces Cd et Te, d'autres sont dans les plans équivalents $\{111\}$ et forment un angle avec ces surfaces : ils se décalent alors soit vers le centre, soit vers un des bords de l'échantillon.

Grâce à la Figure 92, nous comparons la réponse en photocourant de l'échantillon I1 (à droite de la Figure 92) et l'image de la Figure 70 du chapitre 4 représentant la superposition de la répartition des murs de dislocations sur la face tellure en vert et sur la face cadmium en rouge (à gauche de la Figure 92).

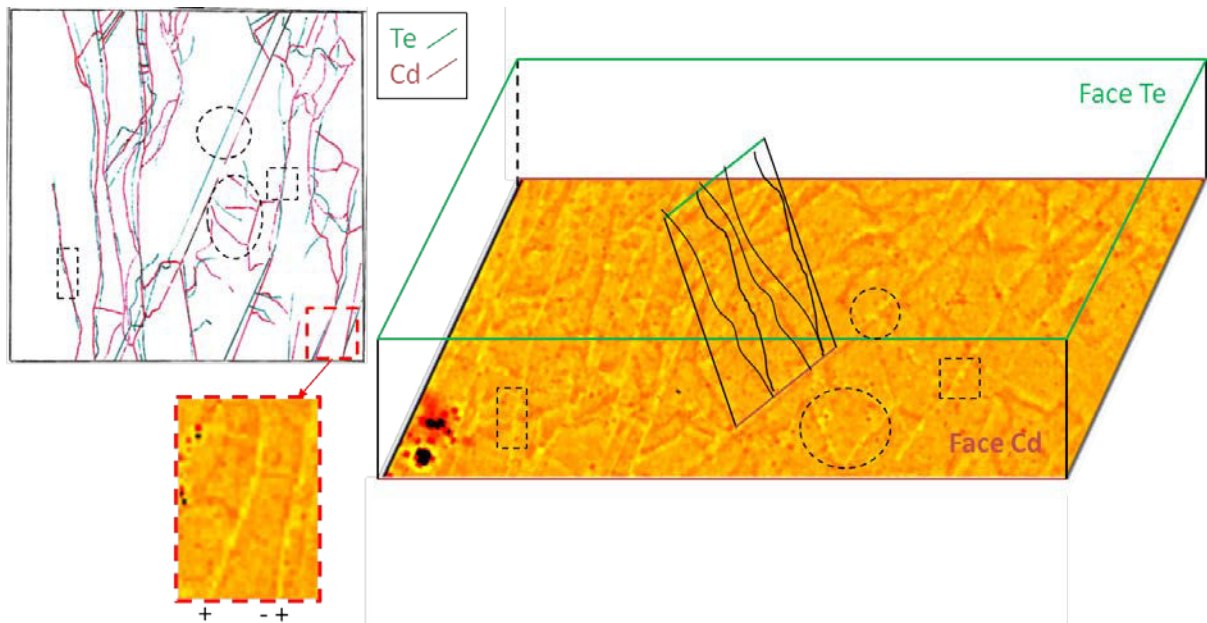


Figure 92. *Corrélation entre l'angle du mur de dislocations avec la surface cadmium et la réponse en photocourant du détecteur.*

En comparant le sens du dédoublement sur l'image de photocourant avec l'angle que fait le mur entre la surface cadmium (sur laquelle est déposée l'anode pixélisée) et la surface tellure, nous remarquons que la ligne rouge avec moins de photocourant se situe du côté opposé à la position de la ligne verte représentant le mur sur la face tellure. Les cercles en pointillés mettent en évidence la correspondance entre les « défauts +- » et la présence de murs qui se propagent avec un angle dans le volume du cristal.

Les encadrés en pointillés noirs sur les deux schémas de droite et de gauche de la Figure 92 soulignent la correspondance entre des « défauts + » et la présence de sous-joints de grains qui se propagent perpendiculairement à la surface.

Les deux encadrés rouges à gauche de la Figure 92 mettent en évidence la corrélation entre la présence d'un mur de dislocations orthogonal à la surface (111) et un « défaut + » (à gauche du cadre), et un mur se propageant avec un angle et un « défaut +- » (à droite du cadre).

D'après la Figure 90, les « défauts - » semblent correspondre à des murs de dislocations non traversant dans le volume du cristal car ils ne sont pas présents sur la face tellure.

Pour expliquer ces comportements, nous faisons l'hypothèse que le mur de dislocations perturbe le trajet d'une partie des charges qui passent dans son voisinage en déformant les lignes de champ par effet piézoélectrique. Au final, le nombre de charges collectées est supérieur à la moyenne à l'endroit où il débouche à la surface.

Cette hypothèse est cohérente avec les corrélations introduites au chapitre 1 entre la présence de sous-joints de grains et l'apparition de lignes qui comptent plus de photons sur les détecteurs fonctionnant en comptage avec une puce Timepix [Cecilia, 2011].

Nous pensons que les trois défauts (« + », « - » et « +- ») sont dus à des positions différentes possibles du mur par rapport aux électrodes et à son orientation dans le volume du cristal (et donc de l'angle avec lequel il entre en contact avec la surface).

Sur le schéma de la Figure 93, les lignes courbées noires représentent des murs de dislocations, vus de profil, traversant de la face tellure (sur laquelle est déposée la cathode) vers la face cadmium. Nous avons représenté l'électrode planaire et l'anode pixélisée, les couleurs rouge, orange et jaune sous les pixels représentent les valeurs de sensibilité des pixels présentées sur la Figure 86.

Nous rappelons que les électrodes de l'anode mesurent 35 μm et sont déposées au pas de 75 μm .

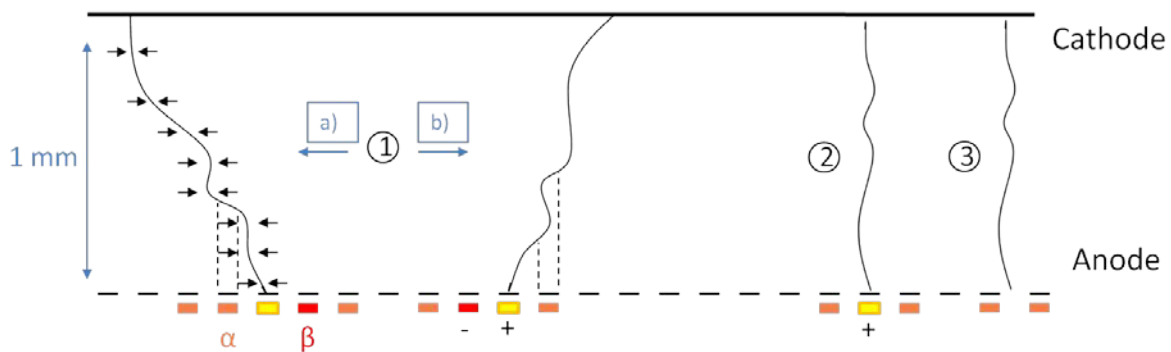


Figure 93. Schéma de l'influence de l'angle d'arrivée du mur sur la réponse du détecteur en photocourant.

- Cas n°1 a) et b) : Le mur débouche sur des électrodes de l'anode et se propage dans un plan équivalent {111}, il forme donc un angle de 20° avec la surface. Ce cas correspond aux défauts entourés en pointillés pour lesquelles les électrodes du défaut collectent plus de charges et apparaissent en jaune, que les pixels voisins qui apparaissent en rouge.

Avec ces cas a) et b), nous illustrons le fait que le sens du dédoublement des lignes de courant dépend de l'angle du mur traversant.

Par ailleurs, nous avons vu au chapitre 1 que pour un pixel de surface $S = e \times e$, le nuage de charges induit une majorité du courant à partir d'une distance e de l'anode collectante [Barrett, 1995]. Les murs influencent donc majoritairement la valeur du courant induit sur les électrodes à partir de la distance de 75 μm .

Dans le cas a), l'électrode α , située à gauche de la ligne avec plus de photocourant, subit l'influence du mur en amont qui induit plus de courant à partir d'une certaine distance du pixel. Puis, quand les charges se rapprochent des électrodes de collecte, les électrons sont attirés par le mur tel que le courant induit sur ce pixel α diminue. Au final, la valeur moyenne du courant induit sur le pixel α est similaire à la moyenne et il apparaît donc en orange. Tandis que pour l'électrode β , qui n'est pas à l'aplomb du mur, le courant induit y est plus faible sans compensation, donc elle apparaît rouge.

- Cas n°2 : Le mur débouche au niveau d'une électrode et il est orthogonal à la surface. Il y a alors formation d'une ligne jaune avec plus de courant sur la Figure 86.

- Cas n°3 : Le mur débouche dans une zone inter-pixel et il est orthogonal à la surface. Il n'y a pas apparition de ligne de courant perturbée sur la Figure 86.

Dans le cas des « défauts - », moins nombreux et associés aux murs non-traversants, nous faisons l'hypothèse qu'ils agissent sur le transport des charges en piégeant une partie des électrons dans le volume du détecteur.

5.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit dans un premier temps les inhomogénéités de fonctionnement des détecteurs de rayons X à base de CdTe:Cl (THM), fonctionnant en intégration, développés au laboratoire. Nous avons mis en évidence les trois comportements différents des lignes observées sur les images de courant de fuite et de photocourant.

L'étude dynamique menée sur le capteur I1 montre que les lignes dans l'image moyenne des 96 acquisitions de photocourant proviennent d'une part du fait que ces défauts sont déjà apparus au bout de 63 ms, et d'autre part des différentes vitesses d'augmentation dans le temps du nombre de charges collectées en chaque pixel. Cette augmentation est supérieure à la valeur moyenne pour les défauts avec plus de photocourant et inférieure à la moyenne pour les défauts avec moins de photocourant.

Nous avons montré que les inhomogénéités de fonctionnement du détecteur I1 sont exactement corrélées, de part leur forme et leur position, avec le réseau de murs de dislocations révélé sur la face cadmium du cristal. Cette face est celle sur laquelle est déposée l'anode pixellisée. Nous pouvons donc en déduire que les murs de dislocations entraînent des perturbations du courant, en terme de photocourant et de courant d'obscurité, au niveau des pixels sous-jacents.

Nous avons également présenté un modèle possible du fonctionnement des murs de dislocations dans nos cristaux de CdTe:Cl afin d'expliquer leur effet sur la collecte des charges et les réponses en courant dans nos détecteurs.

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour la poursuite de ces travaux.

Pour évaluer l'effet des arrangements en cellule des dislocations sur les performances des détecteurs fonctionnant en intégration, il serait intéressant d'hybrider des échantillons avec ce type d'arrangement sur des circuits de lecture IRIS et d'étudier leurs réponses en courant. Pour réaliser cette expérience, il faut choisir des cristaux de CdTe ou de CdZnTe résistifs.

A ce stade de nos investigations, nous avons répondu à l'une des problématiques de la thèse à savoir : l'identification des défauts limitant les performances de détecteurs développés pour la radiographie. Cependant, nous ne comprenons pas exactement comment les murs de dislocations peuvent induire les trois comportements différents présentés sur les images de réponse sous X de I1.

Nous avons vu au chapitre 2 que les dislocations sont des défauts électriquement actifs, à cause des liaisons pendantes avec une charge spécifique et leurs niveaux pièges associés, et que le

cœur des dislocations dans le CdTe présente des effets piézoélectriques, à cause des champs de contraintes présents autour des dislocations. Les murs de dislocations peuvent donc influencer le transport des charges par deux phénomènes différents : par recombinaison et piégeage ou par perturbation locale du champ électrique.

Pour comprendre les mécanismes de fonctionnement de ces défauts, nous avons appliqué différentes techniques de caractérisation sur nos cristaux de CdTe. C'est l'objet du chapitre suivant.

Grâce à des mesures de SIMS, nous souhaitons vérifier si des impuretés ont ségrégré autour des murs de dislocations dans le but d'identifier si ce sont les murs ou bien les impuretés qui entraînent effectivement les perturbations de la réponse du détecteur.

Afin d'étudier l'influence de ces défauts sur les propriétés optiques du cristal, et notamment sur la création de niveaux pièges dans le gap, des spectres seront réalisés par cathodoluminescence d'une part, pour obtenir l'image associée à chaque spectre, et par photoluminescence d'autre part.

Enfin, des mesures IBIC nous permettrons aussi d'étudier l'influence des sous-joints de grains sur le transport des porteurs de charges dans le matériau.

5.6. Références

[Baier, 2007] Thèse de Baier, N., Mécanisme de transport de charges dans le tellure de cadmium polycristallin, application à la détection de rayons X et gamma, 2007.

[Barrett, 1995] Barrett, H.H., J.D. Eskin, and H.B. Barber, Charge transport in arrays of semiconductor gamma-ray detectors, *Physical Review Letters*, 1995, 75(1), p. 156-159.

[Cecilia, 2011] Cecilia, A., Hamann, E., Haas, C., Greiffenberg, D., Danilewsky, A., Haenscke, D., Fauler, A., Zwerger, A., Buth, G., Vagovic, P., Baumbach, T., Fiederle, M., Investigation of crystallographic and detection properties of CdTe at the ANKA synchrotron light source, *Journal of Instrumentation*, 2011, 6(10), p. 10016.

Chapitre 6. Effet des murs de dislocations sur les impuretés et les porteurs de charge dans le CdTe

6.1.	ANALYSE CHIMIQUE DE LA SURFACE DE L'ÉCHANTILLON	144
6.1.1.	<i>Montage expérimental</i>	144
6.1.2.	<i>Cartographie de la répartition des atomes de Chlore</i>	145
6.1.3.	<i>Evaluation du taux de dopage au chlore dans le CdTe:Cl</i>	146
6.1.4.	<i>Evaluation de la sensibilité de l'expérience</i>	146
6.2.	ETUDES DES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES MONOCRISTAUX DE CdTe :CL ET DE LEURS DEFAUTS ETENDUS.	147
6.2.1.	<i>Préparation de l'échantillon pour les mesures</i>	147
6.2.2.	<i>Mesures de cathodoluminescence</i>	148
6.2.2.1.	Conditions expérimentales	148
6.2.2.2.	Répartition de la luminescence à la surface des monocristaux de CdTe :Cl.....	148
6.2.2.3.	Etude des recombinaisons radiatives de cathodoluminescence	149
6.2.2.4.	Evolution des spectres autour des murs de dislocations.....	152
6.2.3.	<i>Mesures de photoluminescence</i>	154
6.2.3.1.	Conditions expérimentales	154
6.2.3.2.	Nature des recombinaisons radiatives des spectres de photoluminescence	154
	Exemple de spectre de photoluminescence.....	154
	Exemple : étude en puissance de la raie située à 1.594 eV.....	155
	Indexation des spectres de photoluminescence	156
6.2.3.3.	Comparaison des mesures de cathodoluminescence et de photoluminescence	159
6.3.	ETUDES DES PROPRIETES DE TRANSPORT DES PORTEURS DANS LE CdTe :CL PAR MESURES IBIC 160	
6.3.1.	<i>Préparation de l'échantillon</i>	161
6.3.2.	<i>Montage expérimental pour mesure IBIC</i>	162
6.3.3.	<i>Analyse des données IBIC</i>	163
6.3.3.1.	Courbe d'efficacité d'induction de charges	164
6.3.3.2.	Cartographies de la réponse en courant induit par un faisceau d'ions	166
	Présentation des cartographies obtenues par mesures IBIC	166
	Analyse des inhomogénéités observées sur les cartographies IBIC	168
	Discussion à propos de la résolution spatiale.....	168
	Corrélations des inhomogénéités observées sur les cartographies avec les défauts cristallins.....	170
	Influence des défauts sur le produit mobilité-temps de vie des deux types de porteurs.....	172

CHAPITRE 6 ^{EFFET} des murs de dislocations sur les impuretés et les porteurs de charge dans le CdTe

6.3.3.3.	Cartographies de la réponse en TOF-IBIC.....	173
6.4.	CONCLUSION	176
6.5.	REFERENCES	178

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les résultats des mesures de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) qui ont été menées dans le but d'étudier la ségrégation des impuretés autour des murs de dislocations.

D'autre part, afin d'élucider quels sont les niveaux pièges associés aux murs de dislocations dans notre matériau, nous avons évalué leur effet sur les spectres de luminescence par spectroscopie optique à basse température. Pour cela, des images de cathodoluminescence combinées à des spectres de photoluminescence ont été acquis.

Dans le but d'évaluer les propriétés de transport des porteurs de charges dans le volume du CdTe et donc d'évaluer l'influence des défauts cristallins sur ces propriétés, nous avons effectué des analyses du courant induit par irradiation avec un faisceau d'ions (analyses IBIC) dans le détecteur I1.

6.1. Analyse chimique de la surface de l'échantillon

Afin d'analyser la composition chimique de la surface du cristal I1, nous réalisons des mesures de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Cette expérience a pour but de vérifier si des impuretés présentes dans cet échantillon ont ségrégré autour des sous-joints de grains comme cela a déjà été observé pour les atomes de chlore autour des joints de grain dans des cristaux de CdTe polycristallin [Consonni, 2007].

Les principes de mesures SIMS et ToF-SIMS ont été introduits au chapitre 3.

6.1.1. Montage expérimental

Pour cette expérience, l'échantillon est sans électrode. Il a été poli pour éliminer les figures d'attaques révélées avec les solutions Everson et Nakagawa dans le but d'obtenir une surface parfaitement plane afin de s'assurer que les variations de contraste dans les images SIMS proviennent des différences de nature chimique des éléments détectés et non de la topologie de la surface investiguée.

Avant la réalisation de ces mesures, les positions des zones avec une forte densité de murs de dislocations ont été repérées par rapport aux bords de l'échantillon sur la cartographie présentée au chapitre 4 (cf. Figure 59 (a)). Ces repères constituent un point de départ pour scanner la surface et réaliser les images SIMS car la position du faisceau peut être connue à 0.1 mm près.

Avant l'acquisition d'une image, la surface est abrasée sur une dizaine de nanomètres pour éliminer la couche d'oxyde qui se forme au contact de l'air et qui diminue le contraste en

augmentant le nombre de pics dans le spectre de masse. Le suivi des spectres d'intensité de chaque isotope permet de stopper l'abrasion quand les concentrations de ces espèces se stabilisent.

6.1.2. Cartographie de la répartition des atomes de Chlore

Au cours de cette expérience, nous avons acquis plusieurs champs de vue de taille maximale $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ et avec des résolutions spatiales comprises entre $1 \mu\text{m}$ et $0.2 \mu\text{m}$.

Les cartographies de la répartition des atomes de chlore n'ont pas montré de ségrégation autour des sous-joints de grains pour l'échantillon I1 comme nous le montrons sur la Figure 94.

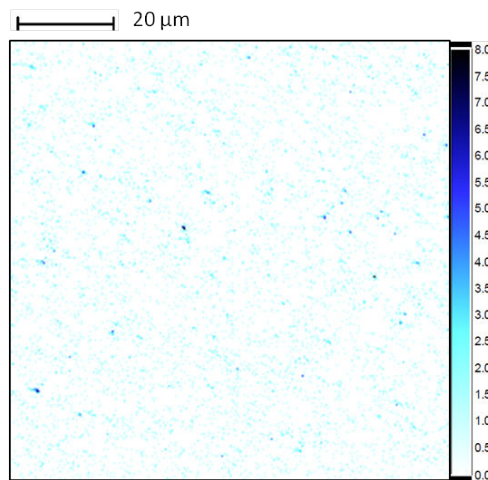


Figure 94. *Signal chlore acquis en SIMS sur l'échantillon I1 durant 4 minutes : le champ de vue mesure $90 \times 90 \mu\text{m}$, et comprend 512×512 pixels.*

Consonni et al. ont montré que les joints de grains ont tendance à attirer les impuretés telles que la concentration en chlore y est 4 fois plus élevée qu'à l'intérieur du grain, la ségrégation s'étend jusqu'à $1 \mu\text{m}$ de chaque côté du défaut [Consonni, 2009].

La répartition homogène des atomes de chlore dans notre matériau peut donc être due au fait que les murs de dislocations sont de largeur atomique (quelques Angströms) de sorte que la résolution des images SIMS n'est pas suffisante pour voir une éventuelle diffusion des atomes de chlore autour des murs de dislocations.

D'autre part, les sous-joints de grains perturbent le cristal sur une distance moins grande que les joints de grains et ont donc certainement moins tendance à attirer les atomes de chlore dans leur voisinage. Si la concentration atomique en chlore est plus élevée autour des sous-joints de grains, l'augmentation reste inférieure à la limite de détection de l'appareil.

Les champs de vue étant petits, nous ne pouvons pas exclure l'hypothèse qu'ils aient pu être réalisés dans une zone de l'échantillon sans murs de dislocations. Cependant, nous avons déplacé le faisceau à plusieurs reprises pour diminuer ce risque.

6.1.3. **Evaluation du taux de dopage au chlore dans le CdTe:Cl**

Le couplage du SIMS avec des mesures de temps de vol permet de déterminer la concentration en chlore.

En effet, nous pouvons suivre l'évolution de l'intensité (en nombre de coups par seconde) de chaque isotope présent dans l'échantillon.

Par ailleurs, un échantillon témoin, de CdTe polycristallin dont la dose en chlore implantée est connue, $C_{Cl,ref} = 10^{15}$ atomes/cm³, avec une précision de 1 %, est analysé dans les mêmes conditions que I1. Nous pouvons ainsi calculer le facteur de sensibilité relative noté RSF (Relative Sensitive Factor) du chlore par rapport à un autre isotope présent dans l'échantillon, par exemple le tellure. Ce facteur est donné par l'équation 9 dans laquelle

S'il y a une ségrégation sur une distance similaire à celle induite par un joint de grain, donc sur une ligne de 10 pixels de large, soit $2\text{ }\mu\text{m}$ [Consonni, 2009], alors la simulation montre que la ligne commence à se voir à l'œil si elle possède 50 % de chlore en plus. Ce qui correspond à une concentration de 5 ppm autour du défaut.

Si l'influence du défaut se fait sur une plus faible distance, par exemple 1 pixel, alors la simulation montre que la ligne commence à se voir s'il y a 4 fois plus de chlore dans cette zone soit une concentration de 13.2 ppm de chlore.

Si l'influence du défaut se fait sur une très faible distance plus petite que le pixel : par exemple sur $20\text{ }\text{\AA}$ de large dans un pixel de $0.2\text{ }\mu\text{m}$, il faudrait donc une concentration de 1320 ppm autour du défaut pour qu'il soit détecté.

6.2. Etudes des propriétés spectroscopiques des monocristaux de CdTe :Cl et de leurs défauts étendus.

Afin d'étudier les spectres des niveaux pièges présents dans le gap de nos cristaux de CdTe :Cl, des mesures de spectroscopie optique à basse température ont été faites sur les échantillons I1 et S1.

Des mesures de cathodoluminescence ont été réalisées dans un premier temps afin d'obtenir des images des murs de dislocations et de réaliser des spectres autour de ces défauts étendus afin d'étudier leur influence sur les spectres de luminescence et notamment sur l'apparition de niveaux pièges créés dans le gap par leur présence.

Puis, des mesures de photoluminescence ont été entreprises par la suite sur l'échantillon S1 afin d'obtenir des spectres plus résolus en énergie que ceux obtenus en cathodoluminescence.

Ces deux types de mesures sont donc complémentaires car la cathodoluminescence est résolue spatialement et la photoluminescence est résolue énergétiquement.

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Vincent Consonni, chercheur au laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (Grenoble).

6.2.1. Préparation de l'échantillon pour les mesures

L'échantillon est poli avec des solutions diamantées puis nettoyé et dégraissé dans un bain de trichloréthylène, suivi d'un bain de trichloroéthylène chauffé à 80°C , et d'un bain d'isopropanol. Puis la surface est attaquée chimiquement avec du Br-méthanol à 1 %.

Cette préparation doit être réalisée peu de temps avant l'expérience pour éviter une oxydation de la surface trop importante.

6.2.2. Mesures de cathodoluminescence

Cette expérience a été réalisée à l'institut Néel à Grenoble.

6.2.2.1. Conditions expérimentales

Le principe des mesures de cathodoluminescence (notée CL) est exposé au chapitre 3.

L'échantillon est placé sur un porte échantillon sur lequel il est tenu par des pointes. L'ensemble est chargé dans le MEB, puis refroidi à 7 K.

Au cours de l'expérience, les électrons sont accélérés grâce à une tension de 15 kV ou de 30 kV et la taille de faisceau utilisé est comprise entre 3 et 8 μm .

6.2.2.2. Répartition de la luminescence à la surface des monocristaux de CdTe :Cl

Les images panchromatiques réalisées en cathodoluminescence sont présentées sur la Figure 95. Nous observons que la luminescence n'est pas homogène à la surface de nos monocristaux de CdTe :Cl. Il y a en effet plusieurs zones de recombinaisons non-radiatives visibles sur ces trois images correspondant à trois murs de dislocations, pour les lignes sombres au centre des champs de vue, et à des dislocations uniques, représentées par les points noirs uniformément répartis. Nous remarquons également que les lignes sont en fait la composition de plusieurs points non-radiatifs, arrangés en mur, ce qui correspond à la description d'un mur de dislocations.

Les artefacts circulaires sont dus à la défocalisation du faisceau d'électrons.

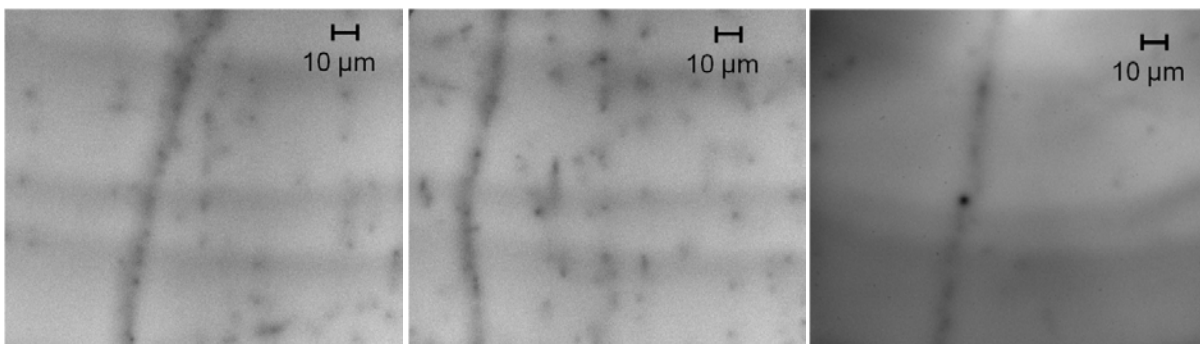


Figure 95. *Images panchromatiques en cathodoluminescence acquises sur l'échantillon I1 dans trois champs de vue différents.*

Ces trois images révèlent que les dislocations isolées et les sous-joints de grains agissent comme des centres recombinants non-radiatifs dans le CdTe :Cl monocristallin. Ce comportement peut

s'expliquer par la présence de liaisons pendantes sur les dislocations qui piègent les électrons et diminuent ainsi l'efficacité de radiation totale.

Sur ces acquisitions la largeur des défauts est comprise entre 6 et 8 μm ce qui correspond à la taille du faisceau utilisé. Des images réalisées avec une meilleure résolution spatiale (cf. Figure 98) montrent que la zone d'influence des murs de dislocations sur la luminescence du cristal est en fait d'environ 5 μm de large.

Par ailleurs, au vue des observations faites par Schreiber [Schreiber, 1999] présentées dans la partie 3.2.1.1, nous pourrions également supposer que les dislocations observées dans les champs de vue investigués sont majoritairement des dislocations de type « glide » formées par des lignes de liaisons pendantes issues d'atomes de cadmium.

6.2.2.3. Etude des recombinaisons radiatives de cathodoluminescence

La Figure 96 présente deux spectres typiques que nous avons obtenus au cours des expériences de cathodoluminescence, en bleu sur l'échantillon S1 et en rouge sur I1. Leurs longueurs d'onde sont comprises entre 750 et 930 nm.

Nous remarquons que les deux spectres sont similaires d'un échantillon à l'autre et qu'ils sont peu résolus en énergie.

La région des recombinaisons de type excitonique est très intense ce qui est en adéquation avec la bonne qualité monocristalline de nos échantillons, vérifiée en topographie X au chapitre 4. Elle est dominée par le pic, que nous appelons pic n°2, centré à 1.583 eV dans les deux cas. Le léger épaulement à la base du pic dans la partie basse énergie laisse supposer la présence d'un second pic vers 1.57 eV. Le pic n°1 est systématiquement dissymétrique : il y a une forte trainée vers les hautes énergies pouvant indiquer la présence d'autres raies au-delà de 1.592 eV non résolues énergétiquement.

Dans la partie basse énergie se situe un pic large, compris entre 1.33 et 1.53 eV, avec une intensité maximale située à 1.46 eV.

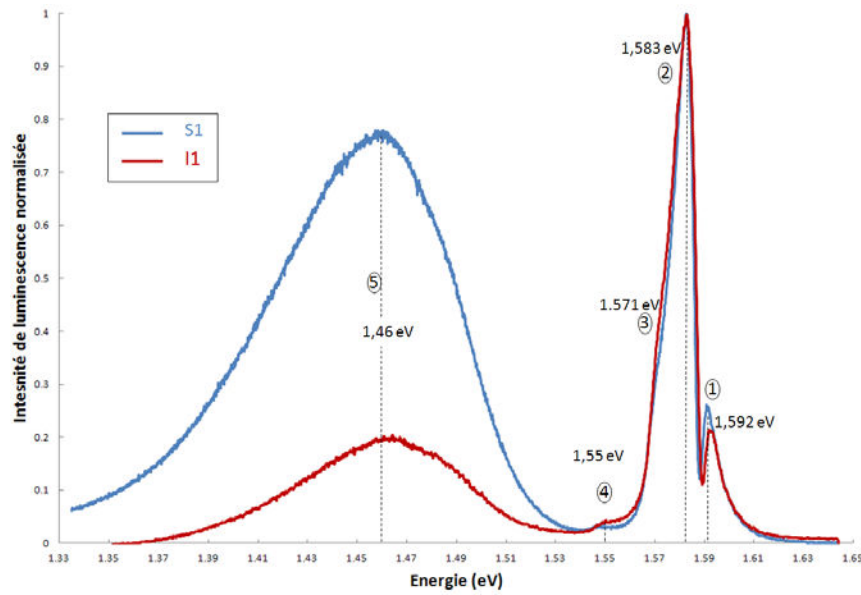


Figure 96. Spectres de cathodoluminescence obtenus pour les échantillons de CdTe :Cl, monocristallin, I1 et S1.

Les positions en énergie des cinq pics sont récapitulées dans le Tableau 7. Elles ont été extraites à partir de la détermination de la position de l'intensité maximale de chaque pic, excepté pour le pic n°3 dont nous déterminons la position en énergie grâce au logiciel d'ajustement Qtiplot [Internet @1]. L'ajustement des pics excitoniques est présenté sur la Figure 97.

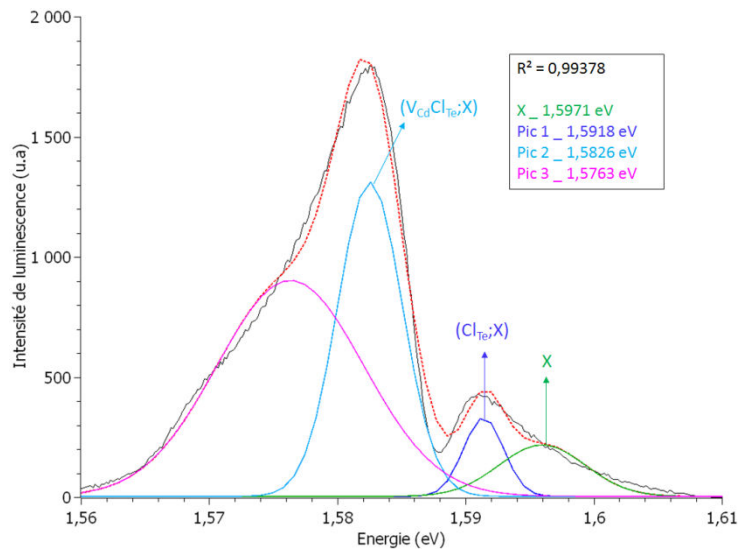


Figure 97. Ajustement dans Qtiplot du spectre de cathodoluminescence compris entre 1,56 et 1,62 eV.

L'interprétation de la nature des pics n'est pas évidente étant donnée la faible résolution en énergie des spectres obtenus.

De part sa forme et sa position en énergie, le pic n°1 peut être attribué à une recombinaison de type excitonique. Étant donné le fort dopage au chlore du cristal calculé dans la partie

précédente et la position du niveau en énergie (cf. Tableau 3 au chapitre 3), nous pensons que c'est une recombinaison de type ($D^{\circ}X$) entre l'exciton et le chlore en site tellure [Consonni, 2007]. La dissymétrie de ce pic, avec une trainée vers les hautes énergies, peut provenir d'un couplage avec le pic excitonique non résolu dans la Figure 96 et normalement situé autour de 1.596 eV. Un ajustement réalisé avec le logiciel Qtiplot, présenté sur la Figure 97, illustre cette hypothèse avec la présence d'un pic à 1.5971 eV.

Aux vues de la concentration classique de chlore calculée en SIMS pour nos échantillons et des explications données dans le chapitre 3 sur l'allure typique d'un spectre de luminescence pour un monocristal de CdTe:Cl, nous savons que le pic dominant est associé aux recombinaisons radiatives entre le centre A ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) et l'exciton ; cette bande, classiquement située à 1.586 eV [Shin, 1998], est localisée à 1.583 eV dans notre cas (cf. position du pic n°2). Ce complexe contribue aussi aux transitions DAP de raie principale à 1.478 eV [Hofmann, 1992] qui pourraient correspondre au pic n°5 ; cependant elles ne sont pas résolues en énergie car nous ne pouvons pas séparer les différentes répliques phonons habituellement bien visibles pour ce type de matériau.

D'autre part, dans la partie basse énergie de ce pic n°2 apparaît une asymétrie qui pourrait provenir de la réplique phonon de l'exciton. En effet, la position théorique de la raie X est située à 1.596 eV et donc la position en énergie de sa première réplique phonon est vers 1.575 eV.

A 1.550 eV, nous notons la présence du pic n°4 de faible intensité dont la position en énergie nous permet de supposer qu'il provient d'une transition ($e V_{Cd}-Cl_{Te}$) [Consonni, 2006].

Pics	1	2	3	4	5
Position en énergie	1.592	1.583	1.5763	1.550	1.464
Interprétation	($Cl_{Te} X$)	($V_{Cd}-Cl_{Te} X$)	X-1LO	($e V_{Cd}-Cl_{Te}$)+DAP	DAP $V_{Cd}-Cl_{Te}$
référence	[Consonni, 2007]	[Shin, 1998]	[Kunz, 1998]	[Consonni, 2006]	[Hofmann, 1992]

Tableau 7. Position en énergie des pics observés sur les spectres de luminescence des échantillons I1 et S1.

A ce stade de l'étude, la nature des raies de cathodoluminescence est purement spéculative. Des données supplémentaires ont été acquises en photoluminescence et notamment une étude en puissance a été réalisée dans le but de déterminer la nature exacte de l'ensemble des pics présents dans les spectres de luminescence de nos échantillons de CdTe:Cl.

6.2.2.4. Evolution des spectres autour des murs de dislocations

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'avantage de la cathodoluminescence est de connaître, simultanément à l'acquisition d'un spectre, la position d'interaction du faisceau. Nous avons ainsi pu scanner différents sous-joints de grains avec le faisceau d'électrons, avec une taille de spot de 3 μm , au pas de 1 μm afin d'étudier les variations de la luminescence et de la nature des recombinaisons radiatives autour de ces défauts étendus. Nous voulons ainsi investiguer si il y a apparition de nouveaux niveaux d'énergie dans les spectres de cathodoluminescence sur un sous-joint de grain, notamment la bande Y à 1.474 eV attribuée à la création de dislocations par indentation [Babentsov, 2010]. En effet, à notre connaissance cette bande a été étudiée après indentation de cristaux de Cd(Zn)Te mais n'a jamais été spatialement corrélée avec la présence de dislocations.

Pour y parvenir, nous scanons un mur de dislocations sur l'échantillon S1 au pas de 1 μm afin d'acquérir 11 points compris entre -5 et +5 μm autour du défaut. La tension d'accélération utilisée pour cette acquisition est de 15 kV.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 98. La zone d'étude est illustrée par l'image panchromatique insérée à droite du graphique de la Figure 98. Nous y avons représenté les points investigués par des croix dont les couleurs correspondent à celles des spectres présentés dans le graphique à gauche. La même couleur d'affichage a été choisie pour représenter les acquisitions à des distances similaires du mur.

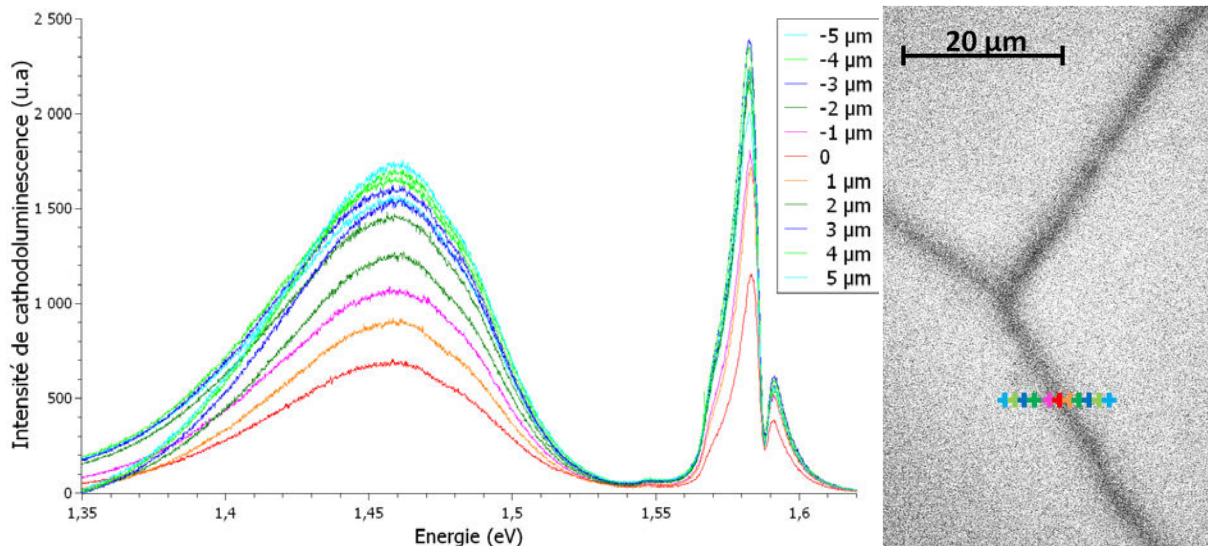


Figure 98. *Evolution des spectres de cathodoluminescence en fonction de la distance au mur de dislocations.*

Nous tenons à souligner ici que les variations relatives des spectres doivent être nuancées par le fait que la taille du faisceau pour cette investigation est de 3 μm et que la poire d'interaction en cathodoluminescence est grande, ce qui implique que les spectres réalisés à une certaine

distance du défaut sont aussi impactés par sa présence. En effet, le logiciel de simulation SRIM [Biersack, 1980] montre une largeur de poire d'interaction de 5 μm .

Nous retrouvons les caractéristiques des spectres de cathodoluminescence commentées dans la partie précédente. Néanmoins, en nous intéressant à l'évolution spécifique du spectre à chaque position, nous remarquons une baisse de luminescence pour l'ensemble des cinq pics au fur et à mesure que le lieu d'étude se rapproche du mur de dislocations ; l'intensité de luminescence totale la plus faible est atteinte quand le spectre est acquis sur le défaut, ce qui est cohérent avec sa nature non-radiative observée sur les images panchromatiques et avec la présence éventuelle de liaisons pendantes sur ce type de défaut. D'autre part, nous n'observons pas l'apparition de la raie de luminescence Y normalement attribuée aux dislocations. Cette raie devrait apparaître vers 1.47 eV, or nous observons au contraire une baisse globale de l'intensité de luminescence du pic n°5. Des résultats similaires ont été mis en évidence sur un autre sous-joint de grain de ce même échantillon et sur un autre étudié dans l'échantillon I1.

Par ailleurs, si nous regardons l'évolution de la position en énergie du pic n°2, attribué au complexe $V_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$, en fonction de la distance au mur de dislocations à 10^{-4} eV près, la courbe présentée sur la Figure 99 montre des variations. En effet, il semblerait que la position de ce pic se décale vers les hautes énergies près du défaut. La même modification est observée sur le deuxième mur étudié dans S1. Elle peut résulter de la présence d'effets piézoélectriques au voisinage du sous-joint de grain provenant de la contrainte qu'il crée dans la maille cristalline. Cependant, la signification et la validité de ce résultat doivent être extrapolées avec prudence car le décalage est inférieur à 0.8 meV d'une part, et d'autre part la largeur du pic étudié est certainement due à la convolution entre plusieurs raies dont les intensités peuvent varier en fonction de la distance au défaut, créant ainsi l'impression d'un décalage de l'intensité maximale de la somme de ces raies. Cette variation peut donc également être liée à une différence de concentration d'un type de défaut au voisinage du mur de dislocations.

L'étude de la position en énergie du pic 1, attribué au défaut Cl_{Te} , en fonction de la distance au mur ne montre pas de variation notable.

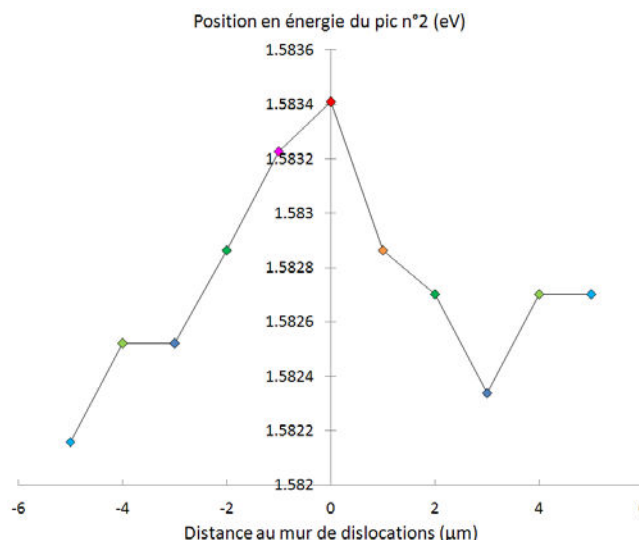


Figure 99. Evolution de la position en énergie du pic n°2 en fonction de la distance au mur de dislocations.

6.2.3. Mesures de photoluminescence

6.2.3.1. Conditions expérimentales

Le principe des mesures de photoluminescence (notée PL) est exposé au chapitre 3.

Pour ces mesures, l'échantillon S1 est refroidi à 5.5 K. Il est excité avec un laser Argon de longueur d'onde 244 nm. La taille de faisceau utilisée est de plusieurs dizaines de microns. Les spectres acquis sont donc moyennés sur des zones beaucoup plus grandes que pour l'expérience de cathodoluminescence.

Contrairement aux acquisitions de cathodoluminescence, ces données ont été acquises en un seul point dont nous ne connaissons pas la position par rapport à un mur de dislocations.

6.2.3.2. Nature des recombinaisons radiatives des spectres de photoluminescence

Exemple de spectre de photoluminescence

Un exemple de spectre obtenu au cours de cette expérience est présenté sur la Figure 100. L'intensité détectée au niveau des basses énergies a été multipliée par un facteur 10 pour une meilleure lisibilité. Un agrandissement de la zone située au niveau des bandes excitoniques est présenté sur cette même figure dans l'encadré rouge. La nature de chacune des raies est déterminée par une étude en puissance et présentée dans les deux paragraphes suivants. Elle est menée dans le but de déterminer la valeur du coefficient de puissance k qui relie l'intensité de

chaque pic à la puissance d'excitation par la loi $I \sim P^k$ comme nous l'avons expliqué au chapitre 3. La puissance du laser varie entre 0.003 et 1 W/cm².

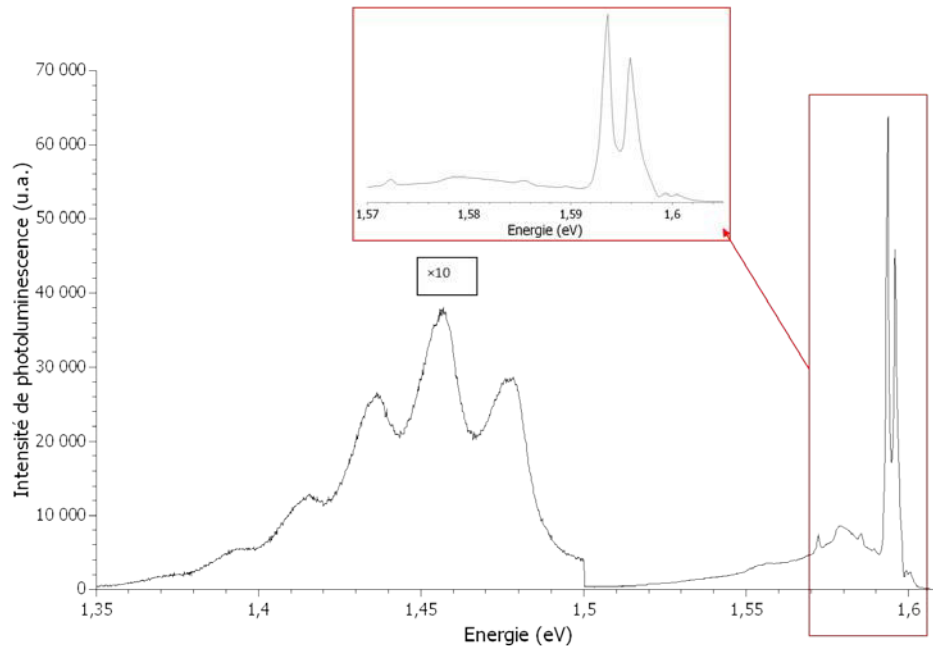


Figure 100. *Spectre de photoluminescence acquis sur l'échantillon S1 à 5.5 K avec un agrandissement entouré en rouge de la zone du spectre de la bande excitonique.*

Exemple : étude en puissance de la raie située à 1.594 eV

La Figure 101 présente l'intensité du pic situé autour de 1.594 eV en fonction de la puissance d'excitation. Les données expérimentales sont représentées par les disques noirs et les droites rouge et bleue représentent les ajustements avec la fonction de puissance introduite dans l'équation 5.

Les données montrent clairement une déviation par rapport à la loi $I \sim P^k$. En effet, la pente de la droite rouge, qui ajuste les points acquis aux valeurs de puissance comprises entre 0.003 et 0.05 W/cm², est plus élevée ($k = 1.36$) que celle de la droite bleue, calculée entre 0.05 et 1 W/cm². Ce résultat est cohérent avec la théorie et les résultats expérimentaux trouvés par Schmidt et al. (cf. Tableau 4 du chapitre 3) [Schmidt, 1992].

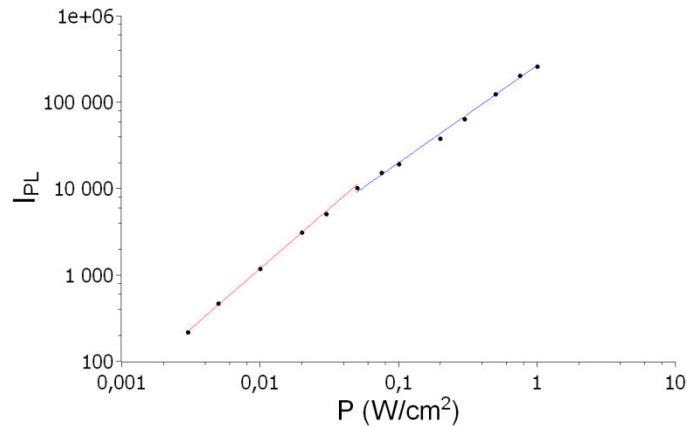


Figure 101. *Variation de l'intensité de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation du laser.*

Indexation des spectres de photoluminescence

Dans le Tableau 8, nous récapitulons les positions en énergies des raies identifiées, les valeurs de k ajustées pour toutes les valeurs de puissance et pour les puissances comprises entre 0.003 et 0.05 W/cm², ainsi que la nature des transitions associées.

Dans la partie des énergies supérieures à 1.595 eV, nous relevons la présence de trois pics dont un très intense à 1.5959 eV et deux de très faible intensité à plus haute énergie. Les valeurs des coefficients de puissance déterminées (cf. Tableau 8) dans cette zone, nous permettent d'attribuer le pic le plus intense à la recombinaison radiative classique X de l'exciton libre à la position 1.5959 eV. Les deux autres pics pourraient correspondre à son premier état excité à 1.5993 eV et à son deuxième à 1.6006 eV.

Les différents niveaux d'énergie de l'exciton libre peuvent être calculés en décrivant l'exciton selon un modèle hydrogénoïde [Balkanski, 1961]. En effet, le mouvement relatif de l'électron et du trou dans l'exciton peut être assimilé à celui de l'électron et du proton dans un atome d'hydrogène. Ainsi les différents niveaux d'énergie associés à l'exciton valent

de puissance et le dopage élevé de cet échantillon en chlore, nous permettent d'attribuer ce pic à la transition ($D^{\circ}X$) entre un atome de chlore en site tellure et l'exciton **[Consonni, 2006]**.

Les autres pics observés dans cette région sont moins intenses. Grâce à la position en énergie du pic situé à 1.5855 eV, et aux valeurs de k déterminées, nous pouvons assigner cette raie au défaut ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) typiquement reporté à 1.586 eV dans la littérature **[Shin, 1998]**. Cette indexation est confirmée par les valeurs en énergie des DAP présentées plus loin.

Pour l'indexation de la raie située à 1.5895 eV, les valeurs de k calculées nous permettent de l'attribuer à une transition de type ($A^{\circ}X$) et sa position en énergie pourrait le rapprocher du complexe accepteur ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$) répertorié autour de 1.590 eV dans la littérature **[Consonni, 2007]**.

Aux énergies 1.5785 eV et 1.5723 eV, nous observons les premières répliques phonons des deux raies les plus intenses, à savoir celle de l'exciton à 1.5785 eV et celle de la transition ($Cl_{Te}X$) à 1.5723 eV.

Pour les énergies plus faibles du spectre, nous distinguons une première raie à 1.4775 eV pour laquelle le coefficient de puissance est inférieur à 1. Cette raie est suivie par quatre pics situés à 1.4562 eV, 1.4363 eV, 1.4149 eV et 1.3928 eV. Leurs formes et leurs valeurs de k récapitulées dans le Tableau 8, nous permettent d'attribuer ces pics à des transitions de type donneur-accepteur (DAP) avec une raie principale (ZPL = Zero phonon line) à 1.4775 eV typique du défaut ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) **[Hofmann, 1992]**. La distance moyenne entre chaque pic est de 21.2 meV (valeur attendue 21.5 meV **[Kunz, 1998]**), les quatre pics correspondent donc bien aux quatre premières répliques phonons de la DAP à 1.4775 eV.

L'identification de la nature de ces raies peut être confirmée par le calcul du couplage entre elles, quantifié par la constante de Huang-Rhys, S , introduite au chapitre 3 dans l'équation 6. Cette constante est en effet de 2.2 ± 0.1 dans le cas de DAP associé au défaut ($V_{Cd}-Cl_{Te}$) **[Hofmann, 1992]**, tandis qu'elle vaut entre 0.16 et 0.4 dans le cas de la bande de luminescence Y **[Hildebrandt, 1997]**.

Pour calculer S , nous avons ajusté les raies dans Qtiplot avec des fonctions gaussiennes comme nous le présentons dans la Figure 102. Elles donnent un écart entre les répliques phonon de 20.7 meV. Nous soulignons que cet ajustement est correct aux vues des courbes vertes présentées sur la Figure 102. La valeur de la constante de couplage, ajustée sur l'ensemble des 13 spectres acquis pour l'étude en puissance, donne systématiquement une valeur de S de 2.2 ± 0.1 . L'intensité du couplage est donc élevée ce qui confirme que ces pics sont associés à la

recombinaison radiative entre un électron d'un niveau donneur et un trou localisé sur un niveau accepteur.

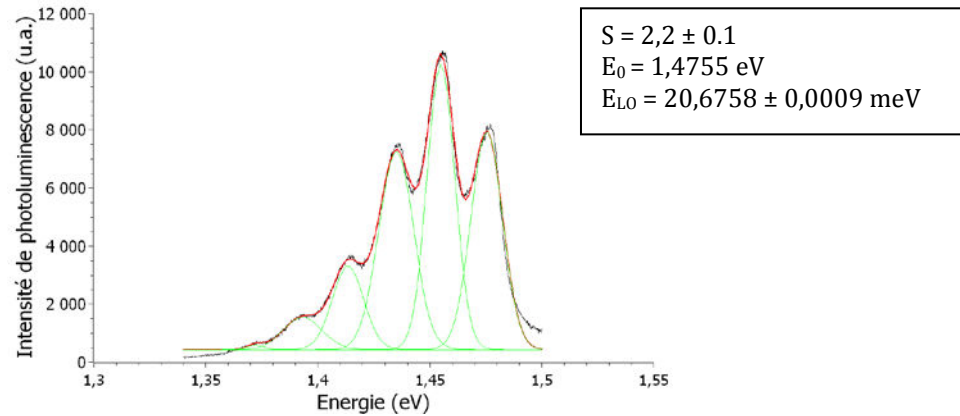


Figure 102. Ajustement par une distribution de fonctions gaussiennes des bandes situées entre 1.39 et 1.48 eV.

Le Tableau 8 récapitule les positions en énergies des raies identifiées dans les spectres de photoluminescence ainsi que la nature des transitions associées.

Energies (eV)	Valeur de k pour toutes les P	Valeur de k (P : 0.003 - 0.05)	Valeur de k attendue [Schmidt, 1992]	Nature de la transition	Nature de la transition
1.6006	1.07	1.22	1.0-1.2	FE(n=3)	Exciton libre
1.5993	1.02	1.21	1.0-1.2	FE(n=2)	Exciton libre
1.5959	1.05	1.22	1.0-1.2	X (FE(n=1))	Exciton libre
1.5937	1.13	1.36	1.1-1.5	D ⁰ X	Cl _{Te}
1.5895	1.19	1.35	1.1-1.7	A ⁰ X	V _{Cd} -2Cl _{Te}
1.5855	1.16	1.36	1.1-1.7	A ⁰ X	V _{Cd} Cl _{Te}
1.5785	1.14	1.29	1.0-1.2	FE1 - LO	Exciton libre
1.5723	1.13	1.24	1.1-1.5	D ⁰ X - LO	Cl _{Te}
1.4775	0.84	0.82	0.2-1	DAP (ZPL)	V _{Cd} Cl _{Te}
1.4562	0.82	0.81	0.2-1	DAP	V _{Cd} Cl _{Te}
1.4363	0.83	0.78	0.2-1	DAP	V _{Cd} Cl _{Te}
1.4149	0.86	0.78	0.2-1	DAP	V _{Cd} Cl _{Te}
1.3928	0.92	0.79	0.2-1	DAP	V _{Cd} Cl _{Te}

Tableau 8. Niveaux énergétiques identifiés dans les spectres de photoluminescence et natures des raies proposées

Ces données ont été acquises avec un faisceau large. Au vue de la répartition des dislocations isolées et des murs de dislocations révélée à la surface de l'échantillon S1 au chapitre 4, nous

pouvons raisonnablement penser que les dislocations ont été investiguées au cours de l'expérience.

Les résultats présentés dans le Tableau 8 montrent donc que les défauts associés au dopage au chlore ont un effet dominant, par rapport aux défauts étendus tels que les dislocations, sur les recombinaisons radiatives observées dans ces spectres.

6.2.3.3. Comparaison des mesures de cathodoluminescence et de photoluminescence

La juxtaposition des spectres obtenus en cathodoluminescence et en photoluminescence pour l'échantillon S1 est présentée sur la Figure 103.

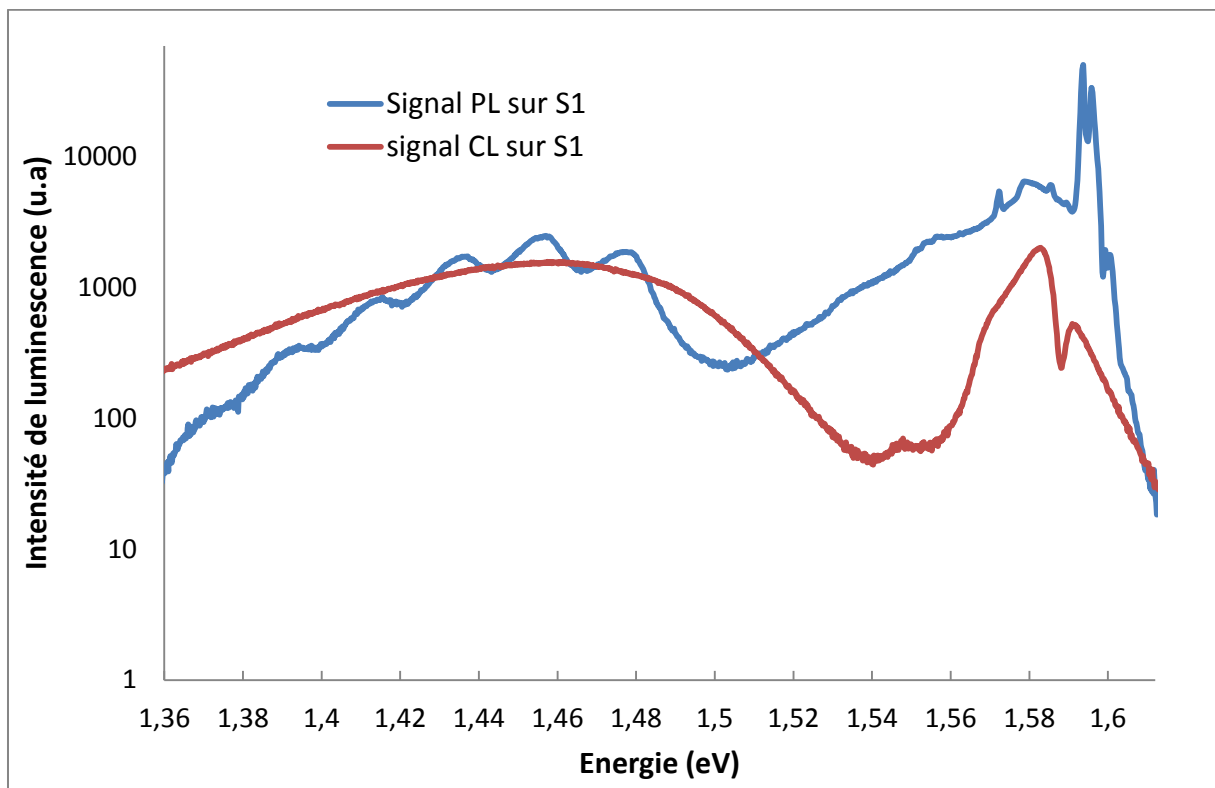


Figure 103. *Comparaison des spectres acquis par photoluminescence et par cathodoluminescence sur l'échantillon de CdTe :Cl S1.*

La comparaison des deux courbes, nous permet de mieux comprendre les spectres obtenus au cours des expériences de cathodoluminescence.

Nous pouvons confirmer la nature des transitions radiatives que nous avons associées aux DAP dans la partie 6.2.2.3. D'après les données de photoluminescence ces DAP sont reliées au centre A.

La raie à 1.592 eV, que nous avons identifiée comme étant une transition $D^{\circ}X$, peut être associée à la transition $(Cl_{Te} X)$ mise en évidence en photoluminescence et l'asymétrie de son pied dans la partie hautes énergies est effectivement due à la présence du pic excitonique.

Par ailleurs, elle met également en évidence que le pic le plus intense en CL est certainement une convolution de plusieurs raies comprises entre 1.565 et 1.585 eV dont les composantes principales sont des transitions $(A^{\circ} X)$.

Le décalage du pic n°2 en CL, que nous observons en fonction de la distance à un mur de dislocations, provient donc peut être soit d'une augmentation de l'intensité de la raie 1.5895 eV, attribuée à $V_{Cd}-2Cl_{Te}$, quand le faisceau d'électrons se rapproche du mur, soit à une diminution plus rapide du pic associé au défaut $V_{Cd}-Cl_{Te}$ par rapport à celui associé à $V_{Cd}-2Cl_{Te}$.

Nous ne savons pas expliquer pourquoi la raie $(D^{\circ} X)$ (très intense en PL par rapport à la raie $(A^{\circ} X)$) est moins intense que la transition $(A^{\circ} X)$ dans le spectre de CL. Cela pourrait être dû au fait que le spectre de PL est moyenné sur une zone beaucoup plus grande que celui de CL. Il pourrait donc exister des inhomogénéités locales de la répartition des défauts, par exemple des lacunes de cadmium en plus grande concentration au voisinage des murs de dislocations. Cependant, les spectres de cathodoluminescence montrent systématiquement une raie $(A^{\circ} X)$ dominante près et loin des défauts.

6.3. Etudes des propriétés de transport des porteurs dans le CdTe :Cl par mesures IBIC

La question de la disparité des propriétés de transport dans notre échantillon I1 se pose étant donnée sa structure cristalline observée précédemment au chapitre 4 par topographie en transmission et par révélation chimique des dislocations. Ces expériences ont en effet révélé la présence de murs de dislocations entièrement traversants dans le volume du cristal.

Afin d'évaluer l'influence de ces défauts cristallins sur les propriétés de transport des porteurs de charges, électrons et trous, nous étudions le courant induit par irradiation avec un faisceau d'ion (Ion Beam Induced Current : IBIC) dans l'échantillon I1. Nous cherchons ainsi à mesurer les éventuelles disparités entre les zones avec et sans mur de dislocations.

Dans un premier temps, nous présentons l'évolution de l'Efficacité d'Induction de Charges (CIE : Charge Induction Efficiency) des deux types de porteurs en fonction de la tension appliquée aux bornes du détecteur. Cette analyse donne accès au produit mobilité-temps de vie, noté $\mu\tau$, de chaque porteur de charges.

Dans un deuxième temps, nous exposons des cartographies IBIC, c'est-à-dire représentant l'efficacité d'induction de charge des électrons ou des trous sur les électrodes. Ces cartographies révèlent les disparités d'induction avec une résolution spatiale meilleure que celle obtenue lors des acquisitions par intégration du courant induit avec le circuit de lecture IRIS.

Des mesures préliminaires de durée de vol (Time of Flight) en IBIC (ToF-IBIC) permettront d'évaluer les éventuels effets des défauts cristallins sur les valeurs de mobilité des électrons et des trous.

Cette expérience a été réalisée en collaboration avec Annika Lohstroh et Christofer Jaynes de l'université de Guildford dans le Surrey en Grande-Bretagne. L'équipe de physique possède un accélérateur de particules de type Tandetron qui permet de produire des protons de haute énergie allant jusqu'à 4 MeV.

6.3.1. Préparation de l'échantillon

Pour mesurer la réponse en courant suite à l'irradiation par un faisceau d'ions, des électrodes métalliques ont été déposées sur les deux faces de l'échantillon I1. En effet, les électrodes platine déposées par Acrorad avaient été supprimées afin de réaliser les attaques chimiques présentées au chapitre 4.

Dans un premier temps, la surface est polie pour éliminer les « etch pits » créés par les attaques Everson et Nakagawa. Lors de cette étape des solutions de suspension diamantée comportant des tailles de grains dégressives (comprises entre 3 et 0,1 μm) sont utilisées. Puis la surface est nettoyée par bains chimiques successifs : un premier bain de brome-méthanol élimine la zone écrouie formée lors du polissage, les suivants permettent le dégraissage de la surface et l'élimination des produits chimiques résiduels.

Pour déposer les électrodes, le procédé utilisé est la technique « electroless » or. Cette technique a été choisie car elle est communément utilisée dans notre laboratoire, elle est donc plus facile d'accès pour la préparation des échantillons, tandis que le dépôt par electroless platine n'y est pas disponible. De plus, le contact ainsi déposé est plus fin qu'avec d'autres techniques comme l'évaporation et permet donc une bonne pénétration des ions dans le CdTe. Des analyses SIMS (Second Ion Mass Spectroscopy), menées au laboratoire par Nicolas Baier sur du CdTe:Cl polycristallin, ont montré que l'or se dépose en surface sur les cents premiers nanomètres puis la concentration diminue de 2 décades entre 100 et 200 nm [Baier, 2007, p. 35]. Cependant, le contact n'est plus ohmique.

Les bords de l'échantillon sont recouverts avec une résine afin d'empêcher tout dépôt métallique qui augmenterait le courant de fuite. Puis l'échantillon est plongé dans une solution de chlorure

CHAPITRE 6 Effet des murs de dislocations sur les impuretés et les porteurs de charge dans le CdTe

d'or (AuCl_3) qui réagit avec le tellure de cadmium à température ambiante et dépose une fine couche de métal. Ensuite, les quatre bords du détecteur ont donc été rodés afin d'éliminer l'or éventuellement déposé au cours du procédé. Cette étape s'est avérée nécessaire car la résistance du détecteur a ainsi été augmentée de 2,5 M Ω avant rodage à 50 M Ω .

6.3.2. Montage expérimental pour mesure IBIC

Nous avons ensuite collé l'échantillon sur une céramique via du ruban adhésif conducteur double face. La céramique est ensuite ajustée sur le porte échantillon. La tension est appliquée sur l'échantillon via un fil d'or grâce à un préamplificateur « Ortec 142 A », la face arrière du détecteur est reliée à la masse.

L'échantillon est chargé dans une chambre à vide, équipée d'un microscope couplé à une caméra optique pour visualiser la position du faisceau sur l'échantillon en temps réel.

L'échantillon est irradié avec le faisceau de protons de 4 MeV. Pour cela, la taille du faisceau est réglée grâce à des aimants de focalisation. Le faisceau est d'abord envoyé avec une intensité maximale sur un matériau scintillateur et, grâce à la caméra, les aimants sont réglés afin de produire un spot le plus petit possible.

Puis, par irradiation sur une photodiode Si présente dans la chambre, la valeur du flux envoyée à la surface de l'échantillon est ajustée de manière à ne pas détruire l'échantillon.

Les protons déposent leur énergie près de la surface. Le nuage de porteurs de charges créés migre dans le volume du cristal, le signal mesuré est la charge induite sur l'électrode située à l'opposée de la surface irradiée, pour chaque événement. En parallèle, la position de l'impact est enregistrée.

- Pour réaliser un champ de vue, la ligne du faisceau est équipée de trois quadripôles et d'un système électrostatique pour défléchir sa direction et réaliser des acquisitions sur

l'ajustement des données avec l'équation de Hecht donnée par l'équation 7 au chapitre 3, nous pouvons extraire les produits mobilité-temps de vie, notés $\mu\tau$, de chaque type de porteur.

- Pour réaliser une cartographie IBIC, plusieurs champs de vue sont acquis successivement, à une tension fixée, à partir de l'irradiation de différentes zones jointives de l'échantillon. Puis ils sont ordonnés manuellement.

- Pour acquérir des données en ToF-IBIC, le signal transitoire de chaque impulsion est analysé afin d'extraire le temps de transit des porteurs de charges au cours de l'évènement.

Les publications de Paul Sellin, [Sellin, 2007] et [Sellin, 2008], expliquent le principe de la chaîne électronique d'acquisition (préamplificateur de charges, mise en forme du signal par un amplificateur, système de détection de la position de l'impact) pour les deux méthodes d'acquisition : les mesures IBIC (mode analogique) et les mesures TOF-IBIC (mode numérique). En mode analogique, les impulsions créées passent à travers un préamplificateur de mise en forme, le temps de mise en forme que nous avons choisi pour réaliser nos mesures est de 3 μ s. L'amplitude du signal dû à la charge induite est acquise en chaque pixel grâce à un analyseur multicanaux. En mode numérique, un programme LabVIEW donne accès au signal transitoire créé par un ion.

La caractéristique courant-tension du détecteur I1 avec des contacts or n'est pas symétrique (le contact est de type Schottky) avec moins de courant de fuite dans un sens. Pour obtenir des valeurs de courant de fuite similaires pour le signal induit par les trous et celui par les électrons, l'échantillon est décollé et retourné entre les deux acquisitions.

6.3.3. Analyse des données IBIC

Nous présentons dans un premier temps les courbes de CIE(V) obtenues pour chaque type de porteurs. Nous tenons à préciser que ces mesures sont préliminaires afin de vérifier le fonctionnement du montage expérimental. Le but de cette expérience n'est pas de connaître les valeurs du produit mobilité-temps de vie des porteurs qui ont été calculées au laboratoire avec des méthodes appropriées (ToF-alpha et ToF-laser) [Gros d'aillon, 2005, p. 43] et qui sont déjà rapportées dans la littérature pour le CdTe :Cl (THM) Acrorad [Takahashi, 2001].

Le but de cette expérience est en effet d'étudier les variations relatives du produit $\mu\tau$ entre les zones du cristal avec et sans défaut. C'est pourquoi, nous présentons ensuite des cartographies IBIC représentant les inhomogénéités de CIE dans l'échantillon I1.

6.3.3.1. Courbe d'efficacité d'induction de charges

Nous avons mesuré l'efficacité d'induction de charge (CIE) aux tensions -5, -6, -8, -10, -11, -15, -19 et -23 V pour les électrons et 25, 28, 32, 38, 76, 95 et 114 V pour les trous. Ces courbes sont présentées sur la Figure 104. Nous soulignons ici que les valeurs tensions ne sont pas celles effectivement appliquées sur le détecteur mais elles ont été calculées en prenant en compte la chute de tension due au branchement à l'Ortec 142 A dont la résistance interne est de 100 M Ω .

Le logiciel Qtiplot permet d'ajuster l'équation de Hecht donnée dans l'équation 7 avec les données expérimentales. A partir de l'extraction des variables de l'ajustement, nous pouvons ainsi déterminer les valeurs de la charge initiale déposée et du produit $\mu\tau$ du porteur considéré. Pour appliquer ce modèle, nous avons fait deux hypothèses. Tout d'abord, le champ appliqué est considéré comme constant dans l'épaisseur du détecteur et égal au rapport entre la tension V et l'épaisseur d de l'échantillon. Puis, nous supposons que la charge collectée est générée par un seul type de porteur, bien que le faisceau de protons pénètre à 100 μm de profondeur comme nous l'avons montré par simulation au chapitre 3. En réalité, dans le cas de l'étude du signal trou, une partie de la charge collectée est due au courant induit par les électrons sur 100 μm et vice versa.

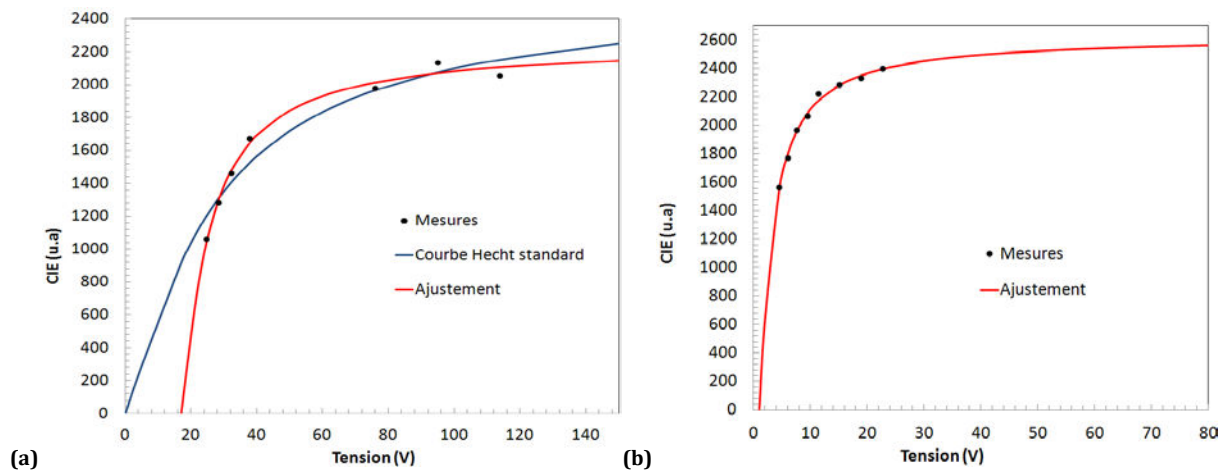


Figure 104. (a) Profil de la charge moyenne induite par les trous en fonction de la tension : points noirs, approximé par la courbe de Hecht standard en bleu et par la courbe de Hecht modifiée en rouge. (b) Profil de la charge moyenne induite par les électrons en fonction de la tension : points noirs, approximé par la courbe de Hecht en rouge.

Grâce à la Figure 104 (a), nous remarquons que les données d'induction des trous sur la cathode (points noirs) ne peuvent pas être ajustées par l'équation de Hecht donnée dans l'équation 7. En effet, d'après l'équation 7, les trous n'induisent pas de courant sur les électrodes quand la tension appliquée aux bornes du détecteurs est nulle ($CIE(0) = 0$). Or l'expérience montre la présence d'une tension à l'origine non nulle valant environ +19 V. Les valeurs d'induction des trous sur la cathode ne correspondent donc pas à la forme de la courbe bleue donnée par l'équation de Hecht standard. Une meilleure correspondance est obtenue en incluant un offset V'

dans la formule de Hecht standard comme le montre la courbe rouge sur la Figure 104 (a). Cet offset est estimé grâce au logiciel Qtiplot et représente la tension de décalage déterminée par l'intersection entre la courbe expérimentale de la CIE et l'axe des abscisses. La forme de l'équation de Hecht modifiée est donnée par l'équation 11.

équation 11.

acquises avec un contact platine [Takahashi, 2001]. Cette différence peut également entraîner des écarts entre nos valeurs et celles de la publication.

La surévaluation du produit $\mu\tau$ trou n'est pas un problème pour réaliser les cartographies IBIC car nous nous intéressons aux valeurs relatives entre les zones avec des défauts cristallins et les zones sans.

6.3.3.2. Cartographies de la réponse en courant induit par un faisceau d'ions

Nous avons enregistré un champ de vue à chaque tension permettant de tracer les CIE(V). Ainsi, nous avons déterminé les conditions donnant le meilleur contraste sur l'image, pour chaque type de porteur, avant d'acquérir les cartographies IBIC.

Présentation des cartographies obtenues par mesures IBIC

La charge induite par les électrons sur l'anode produit la cartographie présentée sur la Figure 105. Elle a été acquise à -19 V. L'image acquise mesure $6 \times 3.75 \text{ mm}^2$ et regroupe 8×5 champs de vue. Chacun mesure $750 \text{ }\mu\text{m}$ de large et est composé de 256×256 pixels, tel que la taille des pixels est de $3 \text{ }\mu\text{m}$. Nous observons une réponse non-uniforme du détecteur avec trois types différents de défauts listés ci-dessous. Les valeurs de CIE sont données en unité arbitraire.

- 1) Des lignes dont les valeurs d'efficacité d'induction de charges, comprises entre 2200 et 2400, sont plus faibles que celle des zones sans défauts (comprises entre 2300 et 2500). La largeur moyenne de ces défauts est $46 \text{ }\mu\text{m}$. Nous observons que certains de ces défauts sont rectilignes et traversent toute la longueur de la cartographie, tandis que d'autres, plus petits, s'emmêlent aux autres.
- 2) Des disques dont la CIE moyenne est de 2200. Le diamètre apparent de ces défauts est de $66 \text{ }\mu\text{m}$.
- 3) Des défauts larges dont la CIE moyenne est inférieure à 1000 comme nous pouvons l'observer sur le haut droit de la Figure 105.

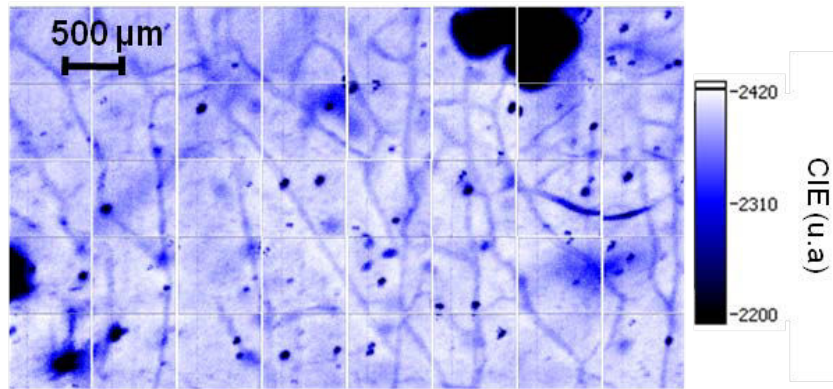


Figure 105. *Cartographie de l'efficacité d'induction de charge par les électrons acquise à -19 V. La cartographie est la juxtaposition de 40 champs de vue couvrant une zone de $6 \times 3.75 \text{ mm}^2$.*

La Figure 106 représente la cartographie de l'efficacité d'induction de charge sur la cathode par les trous. Elle couvre une zone de $3.75 \times 3.75 \text{ mm}^2$ avec 25 champs de vues. Ces données ont été acquises à 76 V. Cette image IBIC montre également une répartition non-uniforme du courant induit par le mouvement des porteurs de charges. En effet, nous observons trois types de défauts similaires à ceux observés précédemment listés ci-dessous.

- 1) Des lignes dont les valeurs d'efficacité d'induction de charges, comprises entre 2100 et 2200, sont plus faibles que celle des zones sans défauts (comprises entre 2100 et 2300). La largeur moyenne de ces défauts est $20 \text{ }\mu\text{m}$. Nous observons que certains de ces défauts sont rectilignes et traversent toute la longueur de l'image, tandis que d'autres, plus petits, s'emmêlent aux autres.
- 2) Des disques dont la CIE moyenne est de 1900. Le diamètre apparent de ces défauts est de $36 \text{ }\mu\text{m}$.
- 3) Des défauts larges dont la CIE moyenne est inférieure à 1020 comme nous pouvons l'observer en bas à gauche de la Figure 106.

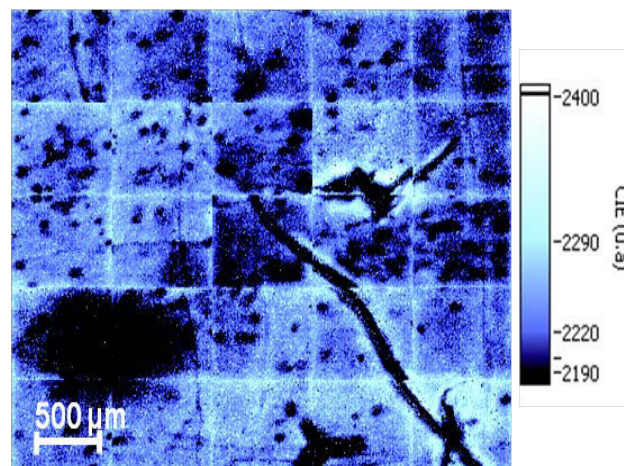


Figure 106. *Cartographie de l'efficacité d'induction de charge par les trous acquise à 76V. La cartographie est la juxtaposition de 25 champs de vue couvrant une zone de $3.75 \times 3.75 \text{ mm}^2$.*

Analyse des inhomogénéités observées sur les cartographies IBIC

Les variations de contraste dans les images IBIC peuvent être dues à trois phénomènes différents. La charge induite sur les électrodes dépend de la tension appliquée aux bornes du détecteur, mais également de la charge déposée initialement Q_0 et du produit $\mu\tau$ des porteurs. En effet, la valeur de la charge initiale peut fortement varier à cause de la présence d'irrégularités dans le dépôt des électrodes ou de défauts de surface dans le CdTe. La valeur du produit $\mu\tau$ est influencée par le piégeage des porteurs par des défauts présents dans le volume du cristal.

Afin de déterminer l'origine du contraste dans les cartographies, nous avons fait varier mathématiquement les deux paramètres, $\mu\tau$ et Q_0 , sur un des champs de vue acquis avec le signal trous. La Figure 107 (a) représente la valeur de $\mu\tau$, calculée en chaque pixel, qui permet d'approximer au mieux, avec l'équation de Hecht, l'évolution des valeurs de charge induite. La Figure 107 (b) représente la valeur de Q_0 , calculée en chaque pixel, qui permet d'approximer au mieux l'évolution de la charge induite sur ce pixel avec l'équation de Hecht. Les défauts linéaires observés dans la Figure 106 sont visibles sur l'image (a) de la Figure 107, représentant les variations de $\mu\tau$, mais sont absents sur l'image (b). Les défauts linéaires sont donc probablement dus à des variations du produit $\mu\tau$ dans cette zone, et non pas à des variations de charge initiale déposée.

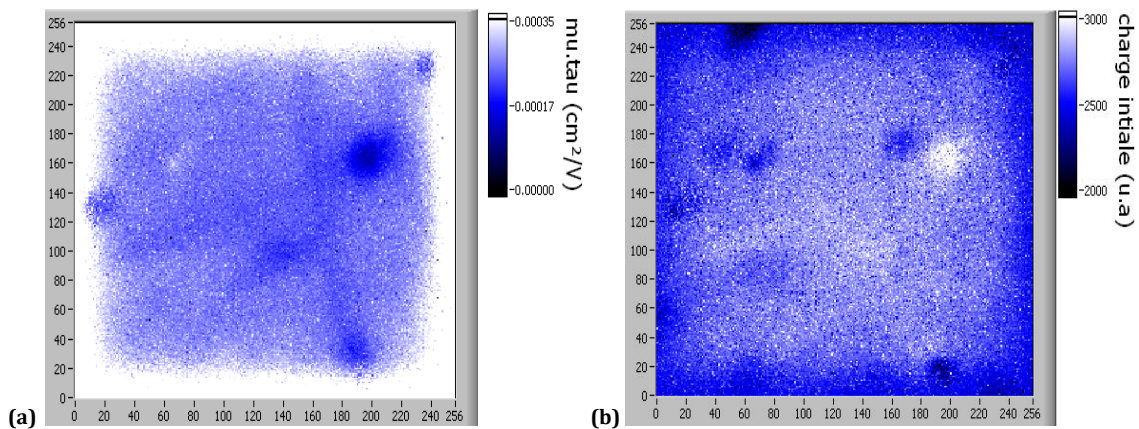


Figure 107. *(a) Cartographie des produits $\mu\tau$ qui permettent d'approximer le mieux l'évolution de la charge induite avec la formule de Hecht. (b) Cartographie des valeurs de Q_0 qui permettent d'approximer le mieux l'évolution de la charge induite avec la formule de Hecht.*

Discussion à propos de la résolution spatiale

La résolution spatiale des images n'est pas seulement liée à la taille du spot choisie mais également à la taille du nuage électronique engendré par le rayonnement ionisant, à sa diffusion et à la répulsion électrostatique entre les charges lors de leur parcours vers l'électrode de collecte [Bolotnikov, 2011].

Grâce au logiciel SRIM, présenté dans la partie 3.3.1, nous avons pu simuler le profil de dépôt d'énergie des protons dans le détecteur I1. La profondeur de pénétration maximale des protons est de $100 \pm 5 \mu\text{m}$ et l'écart type latéral dans le matériau, représentant une partie de la perte de résolution spatiale dans la cartographie finale, est d'environ $10 \mu\text{m}$.

Nous allons également nous intéresser à la diffusion du nuage d'électrons dans le CdTe. L'équation 12 représente l'équation de conservation du nombre de particules en trois dimensions avec

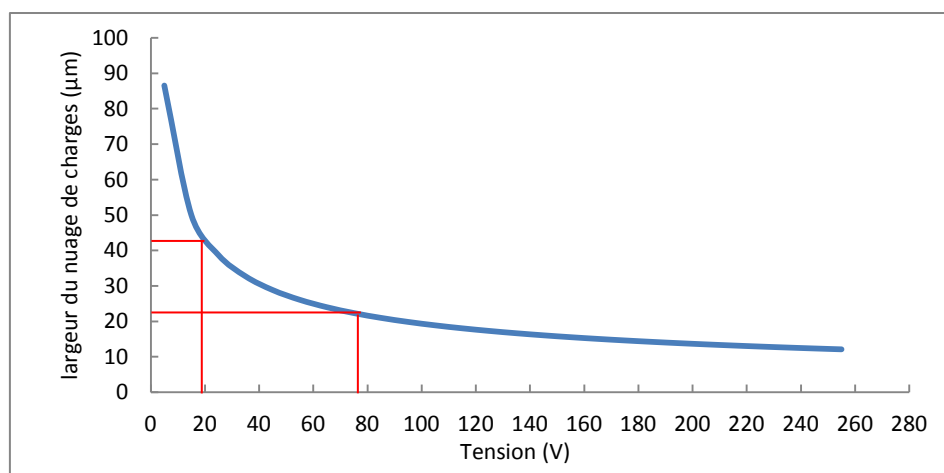


Figure 108. *Profil de l'élargissement du nuage électronique en fonction de la tension aux bornes du détecteur*

Corrélations des inhomogénéités observées sur les cartographies avec les défauts cristallins

Pour déterminer l'origine des inhomogénéités sur les cartographies IBIC, nous les avons comparées avec la répartition des dislocations et des inclusions dans le cristal. En effet, grâce à la caméra présente dans la chambre à vide, nous pouvons connaître la position du faisceau sur la surface de l'échantillon et ainsi repérer la zone investiguée avec le faisceau IBIC.

Nous comparons les cartographies IBIC avec la répartition des défauts sur la face irradiée du cristal. En effet, ce sont les défauts proches de la surface qui vont influencer la charge induite sur l'électrode car, le nuage électronique étant alors de petite taille, un plus grand nombre de porteurs va être piégé et la CIE va être d'autant plus diminuée. Un défaut plus profond dans le volume perturbe moins de porteurs. De plus, un électron piégé au milieu de l'épaisseur du cristal a déjà induit la moitié de sa charge sur l'électrode de collecte comme nous l'avons expliqué au chapitre 1 dans la Figure 7.

Nous rappelons que l'échantillon a été retourné entre l'acquisition du signal électron et celle du signal trou, la surface irradiée n'est donc pas la même d'une acquisition à l'autre. La cartographie de signal IBIC induit par les électrons doit être rapprochée de la cartographie des dislocations sur la face tellure et celle du signal trous avec la face cadmium. Les distributions des dislocations, dans les zones des faces tellure et cadmium irradiées avec le faisceau IBIC, sont présentées sur la Figure 109.

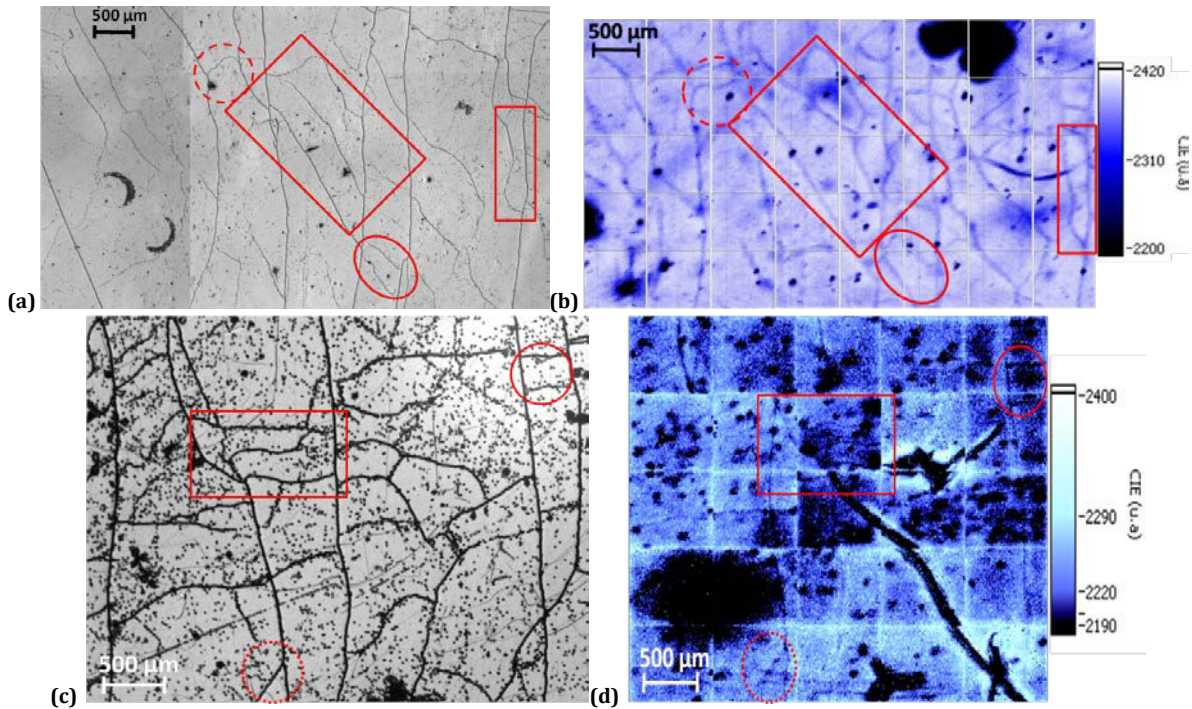


Figure 109. (a) Dislocations révélées sur la face tellure dans la zone irradiée avec le faisceau IBIC pour l'acquisition du signal électron. (b) Cartographie de l'efficacité d'induction de charge par les électrons acquise à -19 V. (c) Dislocations révélées sur la face cadmium dans les zones irradiées avec le faisceau IBIC pour l'acquisition du signal trou. (d) Cartographie de l'efficacité d'induction de charge par les trous acquise à 76V.

Nous remarquons que les lignes avec une CIE plus faible sur la cartographie IBIC correspondent bien à la distribution des murs de dislocations sur les faces de l'échantillon I1.

En effet, leur forme sur la cartographie de la charge induite par les électrons ressemble à la forme du réseau de dislocations révélé sur la face tellure qui est la surface irradiée. Leur largeur est 5 à 7 fois plus grande que celle des figures d'attaques Everson et donc beaucoup plus grande que la largeur réelle d'un mur de dislocations. Les rectangles et cercles sur la Figure 109 (a) et (b) mettent en évidence certaines des similitudes entre les deux images.

D'autre part, la cartographie de charges induites par les trous semble être mieux corrélée avec la répartition des sous-joints de grains sur la face cadmium (la face irradiée du cristal) sur la Figure 109 (c). Les rectangles et cercles sur la Figure 109 (c) et Figure 109 (d) mettent en évidence ces similitudes entre les deux images.

La diffusion des porteurs de charges au cours de leur parcours dans le volume de l'échantillon explique le fait que les défauts sont plus larges en IBIC que sur les images acquises au microscope optique comme nous le vérifierons dans la partie précédente.

Les défauts linéaires avec des valeurs de charge induite plus faibles que la moyenne sont dus à la présence de murs de dislocations dans le cristal de CdTe.

Des effets similaires des murs de dislocations sur l'efficacité de collecte des charges dans des détecteurs à base de CdZnTe ont été présentés au chapitre 1 [Marchini, 2010].

Les ronds noirs pourraient être des inclusions de tellure car leur forme, leur répartition et leur densité correspondent aux images réalisées au microscope infrarouge sur ce même échantillon (cf. Figure 79). En effet, les ronds noirs observés sur les cartographies IBIC sont uniformément distribués avec des formes similaires à celles des inclusions de tellure observées sur les cartographies acquises en lumière infrarouge. De plus, la taille de ces défauts, de quelques dizaines de microns, est comparable à celle des inclusions de tellure dans ce matériau, en prenant en compte la diffusion du nuage de charges au cours du parcours des charges dans le volume du cristal. Une corrélation exacte ne peut cependant pas être mise en évidence car la surface de l'échantillon a été polie avant le dépôt des électrodes or. Au cours de cette étape, les inclusions de la surface sont arrachées. La densité des inclusions de tellure révélée en microscopie IR est plus importante que celle de la cartographie IBIC car les inclusions en profondeur dans le cristal donnent un contraste plus faible en IBIC car le nuage de charges est alors beaucoup plus large que le défaut au moment où il l'atteint.

Des effets similaires des inclusions de tellure sur l'efficacité de collecte des charges dans des détecteurs à base de CdZnTe ont été mis en évidence dans la littérature [Bolotnikov, 2011].

Les défauts plus larges avec moins de 1100 coups pour la CIE correspondent certainement à des rayures ou des défauts déposés sur les électrodes.

Influence des défauts sur le produit mobilité-temps de vie des deux types de porteurs

Afin d'étudier en détail, l'influence des défauts du cristal sur les propriétés de transport des porteurs de charges dans le volume du matériau, nous avons évalué leurs effets sur la valeur du produit mobilité-temps de vie des électrons et des trous. L'évolution de ce produit en fonction de la zone investiguée est présentée sur la Figure 110.

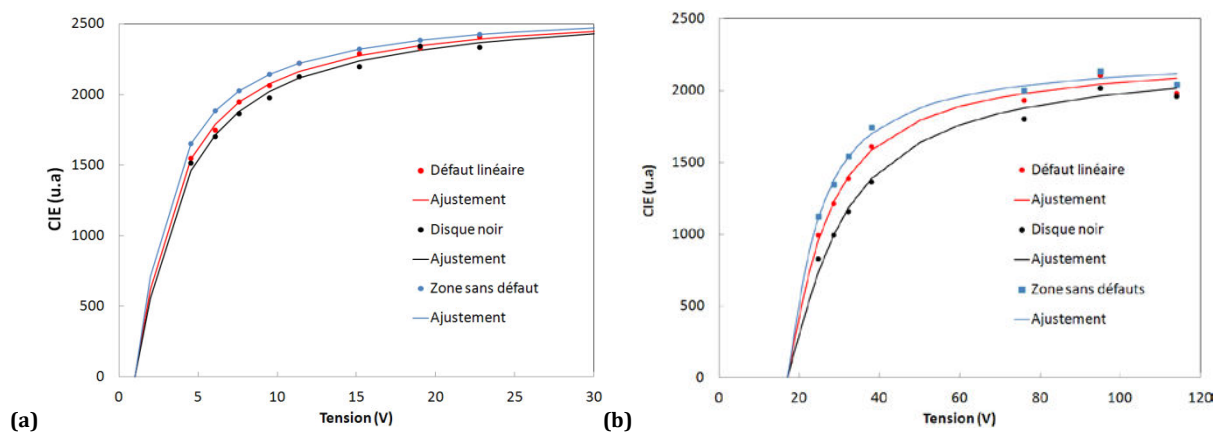


Figure 110. *Profils de la charge moyenne induite en fonction de la tension sur les défauts linéaires (points rouges = mesures, et courbe rouge = ajustement), sur les ronds noirs (points noirs = mesures, courbe noire = ajustement) et sur les zones sans défauts (points bleus = mesures, courbe bleue = ajustement) (a) par les électrons (b) par les trous.*

Grâce à l'extraction des paramètres de l'ajustement de ces courbes, avec les équations de Hecht modifiées pour lesquelles nous avons fixé la valeur de Q_0 , nous avons calculé la diminution relative du produit $\mu\tau$ sur les zones avec défauts par rapport aux zones sans défauts. Les valeurs sont référencées dans le Tableau 9.

Valeur relative	Electron	Trou
Zone sans défaut	1	1
Défauts linéaires	0.86	0.79
Ronds noirs	0.76	0.56
Tous les pixels	0.88	0.87

Tableau 9. Valeurs moyennes de $\mu\tau$ extraites dans les différentes zones pour les signaux électrons et trous.

Ce tableau montre que les lignes contrastées sur la Figure 105 et la Figure 106 sont dues à des variations de $\mu\tau$ pour une charge initiale déposée Q_0 constante. De plus, la surestimation des valeurs de $\mu\tau$ trou ne nous gêne pas car nous nous intéressons aux différences relatives entre celles calculées sur les lignes, les ronds et les zones sans défauts, qui sont significatives.

La diminution de $\mu\tau$ entre les murs de dislocations et les zones sans défauts est de 21 % pour les trous et 14 % pour les électrons. Ces différences sont en adéquation avec les observations faites sur les cartographies IBIC : les valeurs de CIE sont plus élevées, donc les propriétés de transport des porteurs de charges semblent meilleures, dans les zones sans défauts, où il y a moins de piégeage de charge, comparées aux valeurs CIE extraites sur les lignes.

De plus, le produit $\mu\tau$ moyen pour l'ensemble des pixels d'un champ de vue est plus faible que celui extrait dans les zones sans défauts.

6.3.4. Cartographies de la réponse en TOF-IBIC

En parallèle des acquisitions IBIC, des données ToF-IBIC ont été acquises à partir du signal induit par les trous dans cet échantillon et pour le même champ de vue que les images présentées à la Figure 107.

La Figure 112 (a) représente la charge moyenne induite dans cette zone et la Figure 112 (b) présente les valeurs de temps de transit moyen par pixel. La Figure 112 (b) a été obtenue par extraction en chaque pixel du temps de montée, défini par le temps que met le signal de la Figure 111 pour passer de 10 à 90 % de la charge totale. Ce temps représente le temps de transit de la charge qui est lié à la mobilité par le rapport $d/(e\mu V)$.

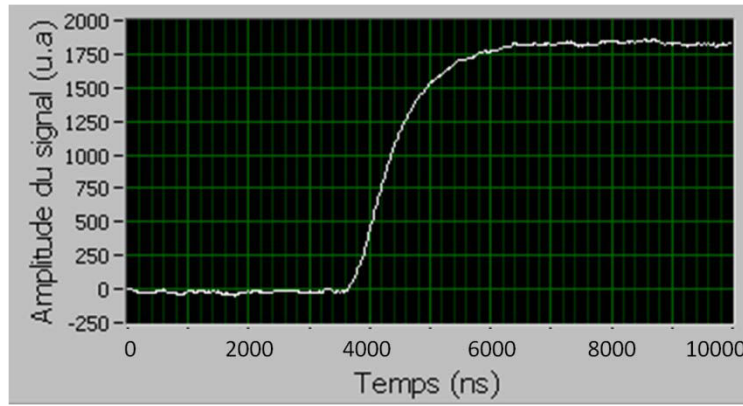


Figure 111. *Forme typique d'une impulsion obtenue pour l'échantillon 11.*

Nous observons une ligne avec une charge induite plus faible dans l'image (a) tandis que, dans l'image (b), elle n'est plus visible. Le temps de transit indiquant l'évolution de la mobilité en chaque pixel ne semble donc pas être influencée par le mur de dislocations.

L'absence de contraste dans l'image (b) entre le mur de dislocations et le reste du CdTe nous amène à en déduire que les murs de dislocations influenceraient la durée de vie des porteurs de charges plutôt que leur mobilité.

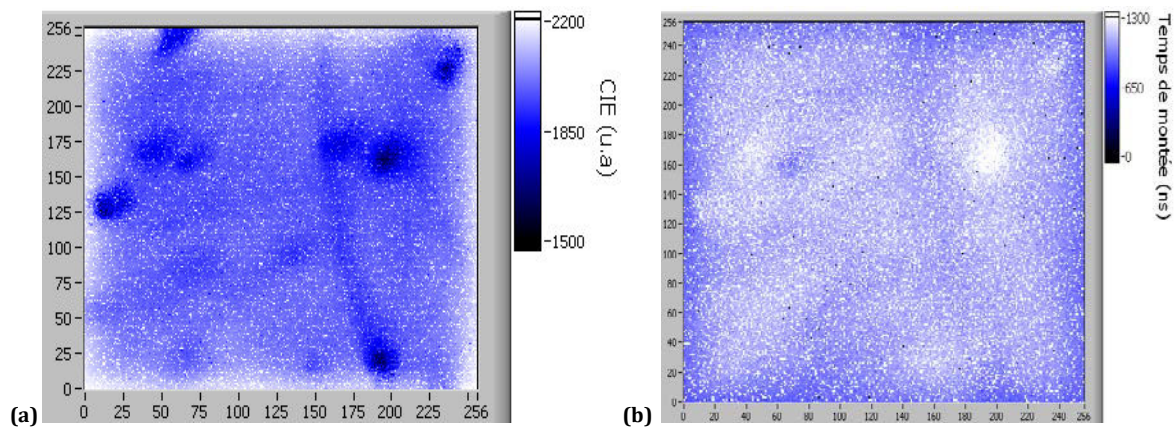


Figure 112. *(a) Cartographie de la charge moyenne induite par les trous à 76 V. (b) Cartographie du temps de transit à 76 V.*

De plus, grâce à ces données, nous pouvons extraire un temps de transit d'environ 1000 ns pour les trous, ce qui permet de calculer une valeur de mobilité de $95 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Ce résultat est cohérent avec les données répertoriées dans le Tableau 2 du chapitre 1.

Des données ToF-IBIC ont également été acquises à partir du signal induit par les électrons dans cet échantillon et pour un autre champ de vue. Nous observons également des lignes avec une charge induite plus faible sur la Figure 113 (a) tandis que, dans l'image représentant le temps de transit, elle n'est plus visible comme nous le montrons sur la Figure 113 (b).

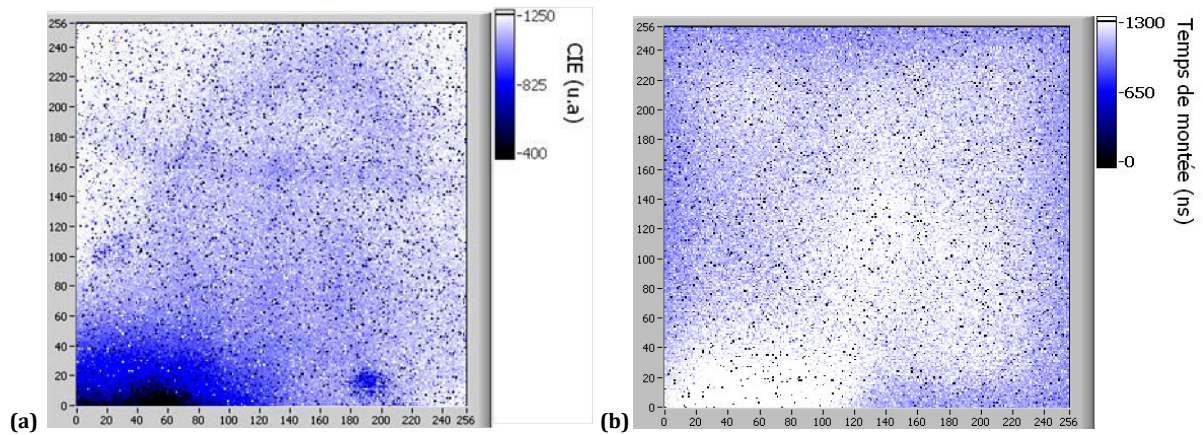


Figure 113. (a) Cartographie de la charge moyenne induite par les trous à 9.5 V. (b) Cartographie du temps de transit à 9.5 V.

Le temps de transit est alors d'environ 800 ns pour une tension de 9.5 V, ce qui permet de calculer une valeur de mobilité de $950 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Ce résultat est cohérent avec les données répertoriées dans le Tableau 2 du chapitre 1.

Par manque de temps, nous n'avons pas pu acquérir des données de ToF-IBIC supplémentaires pour vérifier ces résultats sur d'autres champs de vue. Nous ne pouvons donc pas conclure avec certitude et l'acquisition d'une nouvelle série de données serait intéressante pour aller plus loin sur ce sujet.

6.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de fonctionnement associés aux sous-joints de grains.

Nous avons mesuré dans un premier temps la concentration en atome de chlore de notre échantillon I1. Elle est de 3.3 ppm massique, donc comparable aux valeurs reportées dans la littérature. Par ailleurs, les images SIMS n'ont pas mis en évidence de ségrégation des atomes de chlore autour des sous-joints de grains.

Des expériences de spectroscopie optique nous ont permis d'observer des murs de dislocations en cathodoluminescence et ainsi de mettre en évidence leur caractère non-radiatif. Les spectres de cathodoluminescence réalisés au voisinage et sur ces défauts n'ont pas montré l'apparition de la bande de luminescence Y normalement attribuée aux dislocations pour ce type de matériau dans la littérature. Cette bande n'ayant pas été spatialement corrélée avec une dislocation ou un mur de dislocations à notre connaissance, nous nous demandons si elle est vraiment liée aux dislocations ou bien à d'autres impuretés ou défauts qui auraient pu être générés au cours de l'indentation.

Les spectres de photoluminescence nous ont permis d'indexer les raies observées dans les spectres de cathodoluminescence qui étaient alors trop peu résolus pour que leur nature soit déterminée de manière certaine. Ils ont notamment confirmé que le pic large observé vers 1.47 eV, énergie à laquelle sont reportées la bande Y et les DAP($V_{Cd-Cl_{Te}}$) dans la littérature, peut être attribué aux transitions de type DAP dans notre matériau.

Afin de confirmer l'absence de bande de luminescence Y et l'éventuelle augmentation de la raie associée au V_{Cd-Cl_2} , des cartographies très résolues spatialement et énergétiquement pourraient être entreprises en photoluminescence sur des échantillons de CdTe :Cl, préalablement attaqués chimiquement afin de vérifier la présence de murs de dislocations.

Pour étudier l'influence des murs dislocations sur les niveaux profonds dans le gap du CdTe, des études de PICTS sont nécessaires. Une étude est en cours en collaboration avec Anna Cavallini de l'université de Bologne sur l'étude comparative des spectres entre un échantillon avec une faible densité de murs de dislocations (cf. Figure 63 (a)) et d'un échantillon, type I1, avec une grande densité. Les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

Nous avons réalisé des mesures IBIC afin d'étudier la réponse d'un échantillon de CdTe monocristallin à une irradiation avec un faisceau de protons dans le but de mieux comprendre

l'influence des murs de dislocations sur les propriétés de transport des porteurs de charges électrons et trous.

Les cartographies d'efficacité d'induction de charge montrent une réponse non-homogène du détecteur. Nous avons effectivement observé différents défauts avec des valeurs de CIE plus faibles que la moyenne. Nous avons montré qu'ils sont dus à des variations du produit $\mu\tau$ du porteur de charge considéré.

La comparaison des images IBIC avec les révélations chimiques, réalisées sur les faces tellure et cadmium présentées au chapitre 4, montrent que les lignes, avec une valeur de CIE plus faible, sont corrélées avec les murs de dislocations présents sur la face d'entrée du faisceau de protons. Les murs de dislocations détériorent donc les propriétés de transports du détecteur. Notamment, La valeur du produit mobilité-temps de vie sur les murs de dislocations est plus faible que dans les zones sans défauts : de 21 % pour les trous et de 14 % pour les électrons.

D'autre part, une étude préliminaire faite avec des données de ToF-IBIC laisse penser que les défauts dans le matériau influencent le temps de vie des porteurs de charges pour diminuer l'efficacité d'induction de charge plutôt que leur mobilité.

Nous pensons que les disques noirs observés dans les images IBIC correspondent aux inclusions de tellure. Une correspondance exacte ne peut cependant pas être démontrée car la surface de l'échantillon I1 a été polie, et donc les inclusions de tellure arrachées, avant dépôt des électrodes par electroless or pour cette expérience.

6.5. Références

- [Auricchio, 2011] Auricchio, N., et al., Spectroscopic response of CZT detectors obtained by the boron oxide encapsulated vertical Bridgman method, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2011, 58(2), p. 552-558.
- [Babentsov, 2010] Babentsov, V., et al., Photoluminescence and electric spectroscopy of dislocation-induced electronic levels in semi-insulated CdTe and CdZnTe. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(8), p. 1425-1430.
- [Baier, 2007] Thèse de Baier, N., Mécanisme de transport de charges dans le tellure de cadmium polycristallin, application à la détection de rayons X et gamma, 2007.
- [Balkanski, 1961] Balkanski, M., État actuel du problème de l'exciton, *J. Phys. Radium*, 1961, 22(2), p. 113-117.
- [Biersack, 1980] Biersack, J.P. and L.G. Haggmark, A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets, *Nuclear Instruments and Methods*, 1980. 174(1-2), p. 257-269.
- [Bolotnikov, 2011] Bolotnikov, A.E., et al., Correlations between crystal defects and performance of CdZnTe detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2011, 58(4 PART 2), p. 1972-1980.
- [Consonni, 2006] Consonni, V., G. Feillet, and S. Renet, Spectroscopic analysis of defects in chlorine doped polycrystalline CdTe, *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(5), Article number : 053502.
- [Consonni, 2007] Consonni, V., et al., Effects of island coalescence on the compensation mechanisms in chlorine doped polycrystalline CdTe, *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(6), Article number : 063522.
- [Consonni, 2009] Consonni, V., et al., Local redistribution of dopants and defects induced by annealing in polycrystalline compound semiconductors, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2009, 80(16), Article number : 165207.
- [Durose, 2009] Durose, K., Extended Defects in CdTe, CdTe And Related Compounds, *Physics, Defects, Hetero- And Nano-Structures, Crystal Growth, Surfaces And Applications, part 1*, edited by R.Triboulet and P. Siffert, ELSEVIER, 2009, p.172-173.
- [Einstein, 1905] Einstein, Investigations on the theory of the brownian movement, *Ann.d.Phys.*, 1905, 17, p. 549-560.
- [Figielski, 2002] Figielski, T., Dislocations as electrically active centres in semiconductors - Half a century from the discovery, *Journal of Physics Condensed Matter*, 2002, 14(48), p. 12665-12672.

- [Gros d'Aillon, 2005]** Thèse de Gros d'Aillon, E., Etude des performances spectrométriques des détecteurs gamma CdZnTe / CdTe monolithiques, 2005.
- [Hofmann, 1992]** Hofmann, D.M., et al., Identification of the chlorine A center in CdTe, *Physical Review B*, 1992, 45(11), p. 6247-6250.
- [Kunz, 1998]** Kunz, T., et al., CdTe and CdTe: Cl vapour growth in a semi-closed system, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 184-185(0), p. 1005-1009.
- [Mahajan, 2000]** Mahajan, S., Defects in semiconductors and their effects on devices, *Acta Materialia*, 2000, 48(1), p. 137-149.
- [Marchini, 2010]** Marchini, L., et al. Crystal defects and charge collection in CZT x-ray and gamma detectors, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2010, p. 3674-3677.
- [Sellin, 2007]** Sellin, P.J., Davies, A. W., Boroumand, F., Lohstroh, A., Ā-zsan, M. E., Parkin, J., Veale, M., IBIC characterization of charge transport in CdTe:Cl, *Semiconductors*, 2007, 41(4), p. 395-401.
- [Sellin, 2008]** Sellin, P.J., et al., Ion beam induced charge imaging of charge transport in CdTe and CdZnTe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, 266(8), p. 1300-1306.
- [Schmidt, 1992]** Schmidt, T., K. Lischka, and W. Zulehner, Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors, *Physical Review B*, 1992, 45(16), p. 8989-8994.
- [Schreiber, 1999]** Schreiber, J., et al., Recognition and distribution of A(g) and B(g) dislocations in indentation deformation zones on {111} and {110} surfaces of CdTe, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1999, 171(1), p. 89-97.
- [Shin, 1998]** Shin, H.Y. and C.Y. Sun, Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 186(3), p. 354-361.
- [Shiraki, 2010]** Shiraki, H., et al., Improvement of the productivity in the THM growth of CdTe single crystal as nuclear radiation detector, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, 57(1 PART 2), p. 395-399.
- [Takahashi, 2001]** Takahashi, T. and S. Watanabe, Recent progress in CdTe and CdZnTe detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2001. 48(4 I), p. 950-959.

Site Internet :

@1 http://soft.proindependent.com/qtiplot_fr.html

Conclusion

Cette thèse a été motivée par l'observation d'inhomogénéités spatiales dans la réponse de capteurs de rayons X, fonctionnant en intégration, développés au laboratoire. Ce travail se concentre sur des détecteurs composés de monocristaux de CdTe:Cl produits avec la méthode THM sur lesquels sont déposées deux électrodes de platine : Pt/CdTe/Pt. Ces perturbations se manifestent sur les images de courant de fuite et de photocourant par l'apparition de lignes de quelques pixels de large avec plus ou moins de courant.

De plus, les corrections d'image classiquement utilisées en radiographie ne sont pas suffisantes pour corriger ces défauts. En effet, après avoir effectué sur l'image d'un objet à observer en radiographie : la soustraction de l'image d'offset et la division par l'image de gain du détecteur, certaines lignes restent toujours visibles sur le capteur. Cette rémanence traduit le caractère non-linéaire de ces inhomogénéités de fonctionnement. Par ailleurs, après un certain temps d'irradiation, de nouvelles lignes apparaissent sur l'image de l'objet, ce qui implique que ces défauts ont un comportement qui évolue dans le temps, tel que la correction d'offset et de gain est de moins en moins efficace.

Une étude sur l'évolution temporelle du nombre de charges collectées sur ces défauts en fonction du temps montre différentes vitesses d'augmentation entre les électrodes perturbées par la présence du défaut et celles du reste du capteur. En effet, le photocourant augmente en fonction du temps pour l'ensemble des pixels du capteur, mais il augmente plus rapidement sur les lignes avec plus de photocourant et moins rapidement sur les lignes avec moins de photocourant.

En partant de ces constats, l'objectif de ce travail est de comprendre quels sont les phénomènes à l'origine de ces inhomogénéités spatiales.

Grâce à des attaques chimiques, nous avons étudié la répartition des dislocations à la surface de différents échantillons. Les dislocations s'alignent, pour former des murs, selon des directions privilégiées qui sont globalement les plus compactes de la maille cubique face centrée. Nous avons ainsi pu conclure qu'ils seraient formés au cours de la croissance des cristaux de CdTe:Cl avec la méthode THM. En effet, les dislocations s'arrangent en murs pour relâcher les contraintes thermomécaniques induites thermiquement lors de la croissance du cristal. Ce type d'arrangement est en adéquation avec les mouvements de glissement accessibles à ces défauts lors des méthodes de croissance dites à basse température par rapport au point de fusion du CdTe. D'autre part, nous avons montré par topographie X en faisceau blanc que l'étape

d'hybridation du cristal sur le circuit de lecture ne semble pas jouer de rôle dans la création des murs de dislocations.

Par ailleurs, l'arrangement en sous-joints des dislocations a été mis en évidence de manière systématique pour les cristaux issus de la technique de croissance « THM » pour des échantillons de CdTe et de CdZnTe produits par d'autres fournisseurs, contrairement aux cristaux de CdTe et de CdZnTe issus de méthodes de croissance réalisées à plus haute température (vertical Bridgman par exemple), au sein desquels des arrangements des dislocations en cellules ont été révélés.

Nous avons aussi étudié la propagation des murs dans le volume de nos échantillons par attaque chimique et par topographie X au synchrotron. Nous remarquons de manière évidente pour nos échantillons de CdTe que les deux faces tellure et cadmium sont très similaires, ce qui prouve que les murs de dislocations sont entièrement traversants dans le volume du cristal. Ces défauts se propagent théoriquement dans les plans les plus compacts de la maille cubique face centrée qui sont les plans de la famille {111}. Or ces plans forment des angles de 70° entre eux et donc de 20° avec la surface (111)Cd, les murs de dislocations devraient ainsi se retrouver à l'identique sur les deux faces à l'angle de propagation près. Cette théorie se vérifie bien pour l'échantillon S1, cependant nous avons remarqué pour l'échantillon I1 que les murs ne se propagent pas tous dans les plans {111}, mais semblent en effet changer de direction de propagation dans le volume du cristal. Ce résultat peut signifier l'activation de mouvements de montées et de glissements déviés dans ce cristal.

Les attaques chimiques mettent en évidence une très bonne corrélation entre la répartition des murs de dislocations sur la face cadmium du cristal I1 et les lignes de courant perturbé observées sur la réponse des détecteurs. La face Cd est celle sur laquelle est déposée l'anode pixellisée et sur laquelle les électrons sont collectés pour donner les images de courant de fuite et de photocourant. Nous pouvons conclure que les murs de dislocations induisent des inhomogénéités spatiales de fonctionnement en perturbant le transport des porteurs charges au voisinage de l'anode de collecte. Ce résultat a fait l'objet d'une première publication dans le journal « Transaction on Nuclear Science ».

Pour comprendre comment les défauts influencent la collecte des charges, nous avons investigué ces défauts grâce à différentes techniques de caractérisation.

Ces expériences de spectroscopie optique à basse température ont montré que ces défauts induisent des recombinaisons non-radiatives dans le cristal. Grâce à la réalisation de plusieurs spectres autour de ces défauts étendus, nous n'avons pas observé l'apparition de la bande de

luminescence Y, usuellement associée aux dislocations dans la littérature pour ce type de cristal. Par ailleurs, nous avons mis en évidence un décalage vers les hautes énergies du pic associé au centre A en cathodoluminescence quand le spectre est acquis près du défaut, qui n'est pas observé pour les autres raies. Ce décalage pourrait être associé à des phénomènes piézoélectriques induits par la présence du sous-joint de grain qui engendrent des contraintes dans le cristal, ou à une augmentation de l'intensité d'un pic associé aux transitions ($V_{Cd}-Cl_2$ X). En effet, une augmentation de cette raie, située à plus haute énergie, pourrait entraîner un décalage du maximum d'intensité vers les hautes énergies. Dans cette hypothèse, il y aurait des inhomogénéités locales de la concentration en V_{Cd} et en chlore au voisinage des murs de dislocations.

Nous avons également étudié les propriétés de transport des porteurs de charge sur ces défauts étendu par mesures IBIC. Les cartographies d'efficacité d'induction de charge montrent qu'ils diminuent le produit mobilité-temps de vie des porteurs de charges électrons et trous dans le CdTe:Cl monocristallin. La valeur du produit mobilité-temps de vie sur les murs de dislocations est plus faible que dans les zones sans défauts : de 21 % pour les trous et 14 % pour les électrons. Les données préliminaires de ToF-IBIC ont montré que ces défauts étendus influenceraient plutôt le temps de vie des porteurs de charge que leur mobilité. Ces résultats font l'objet d'une publication soumise dans le journal « Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, A ».

Les mesures réalisées au cours de ce travail de thèse nous permettent de conclure sur les origines des perturbations de courant de fuite et de photocourant de nos détecteurs qui sont les murs de dislocations. Les techniques de caractérisation appliquées sur ces murs permettent de mieux comprendre comment ces défauts influencent la collecte des charges dans nos détecteurs. Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives.

A court terme, nous avons proposé dans les différents chapitres des techniques de caractérisation qui pourraient être utiles pour mieux comprendre le fonctionnement des murs de dislocations dans notre matériau.

A plus long terme, une réflexion en cristallogenèse doit être poussée afin de trouver des solutions pour éliminer ces défauts étendus dans le CdTe.